

Untersuchungen zur Konstitution merkuriertes Ammoniumverbindungen

von

Peter Lefrank

aus

Nürnberg

Untersuchungen zur Konstitution merkuriertter Ammoniumverbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Peter Lefrank
aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1972

Dekan : Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter : Priv.-Doz. Dr. D. Breiting

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Juni 1969 bis Dezember 1971 ausgeführt.

Für Themenstellung und beratende Gespräche danke ich Herrn Professor Dr. Klaus Brodersen.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Dietrich Breitinger möchte ich mich für die zeitraubende Aufnahme reproduzierbarer Raman- und FIR - Spektren, für eingehende Diskussion zum schwingungsspektroskopischen Teil der Arbeit und für seine zuverlässige und kollegiale Betreuungsweise sehr herzlich bedanken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Thiele gilt mein aufrichtiger Dank für viele wertvolle Anregungen und Erklärungen zu röntgenographischen und neutronographischen Problemen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich besonders bei unserem Fachmann für Röntgenaufnahmen, Herrn H. Ludwig; aber auch bei allen anderen Angestellten des Institutes, die selbst Sonderwünsche schnell und immer zufriedenstellend erfüllten.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Überprüfung der Darstellungsvorschriften für</u> <u>merkurierte Ammoniumbromide</u>	3
2.1. HgNH ₂ Br kubisch	3
2.2. HgND ₂ Br kubisch	6
2.2.1. Darstellung	6
2.2.2. Reinigung des rückgewonnenen D ₂ O	7
2.3. HgNH ₂ Br rhombisch	10
2.4. Hg ₂ NHBr ₂ hexagonal	11
2.5. Hg ₂ NBr hexagonal	11
3. <u>Versuche zur Darstellung von Einkristallen des</u> <u>kubischen HgNH₂Br</u>	12
3.1. Hydrothermalsynthesen	12
3.2. Tempern	12
4. <u>Thermischer Abbau der merkurierten Ammoniumbromide</u>	14
4.1. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie	14
4.2. Thermochemische Untersuchungen am rhombischen HgNH ₂ Br im offenen System (DTA, TGA) und im ge- schlossenen System (Bombenrohre)	15
4.2.1. Differentialthermoanalyse	15
4.2.2. Thermogravimetrie	16
4.2.3. Differentialthermoanalyse im präparativen Maßstab	17
4.2.4. Thermischer Abbau im geschlossenen System	18
4.2.5. Diskussion der DTA- und TGA- Ergebnisse	19

4.2.6.	Diskussion der Ergebnisse der Ampullenversuche	23
4.2.7.	Zusammenfassung der Ergebnisse aus DTA-, TGA- und Ampullenversuchen am rhombischen HgNH_2Br	26
4.3.	Thermischer Abbau des kubischen HgNH_2Br	27
4.3.1.	Ergebnisse der DTA	28
4.3.2.	Ergebnisse der TGA	29
4.3.3.	Diskussion der Ergebnisse	29
4.4.	Thermochemische Untersuchungen am kubischen HgND_2Br	33
4.5.	Thermochemische Untersuchungen am Hg_2NHBr_2	33
4.6.	Thermochemische Untersuchungen am hexagonalen Hg_2NBr	35
4.7.	Zusammenfassender Überblick zu den thermochemischen Untersuchungen an den merkurierten Ammonium- bromiden	37
5.	<u>Schwingungsspektroskopische Untersuchungen</u>	38
5.1.	Infrarotspektren des kubischen HgNH_2Br	38
5.2.	Infrarotspektrum des kubischen HgND_2Br	38
5.3.	Schwingungsspektren des rhombischen HgNH_2Br	41
5.4.	Infrarotspektrum des Hg_2NHBr_2	45
5.5.	Schwingungsspektren des hexagonalen Hg_2NBr	45
5.6.	Faktorgruppenanalyse für das Hg_2NBr (Tridymittyp) ...	46
6.	<u>Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Neutronen- und Röntgenbeugung</u>	54
6.1.	Diskussion des Strukturvorschlags von $\text{BRODERSEN}^{6,9)}$ für das kubische HgNH_2Br	54
6.2.	Neutronenbeugungsuntersuchungen	57
6.3.	Versuche zur Gewinnung eines verbesserten Strukturmodells	61
6.4.	Zusammenfassung der Neutronenbeugungsergebnisse	67

7.	<u>Experimenteller Teil</u>	69
7.1.	Darstellung der Präparate	69
7.1.1.	HgNH_2Br kubisch	69
7.1.2.	HgND_2Br kubisch	70
7.1.3.	HgNH_2Br rhombisch	71
7.1.4.	Hg_2NHBr_2 hexagonal	71
7.1.5.	Hg_2NBr hexagonal	71
7.2.	Analysen der dargestellten Präparate und deren thermischer Abbauprodukte	72
7.2.1.	Überprüfung verschiedener analytischer Verfahren zur Bestimmung von Hg und Br in merkurierten Ammoniumbromiden	72
7.2.2.	Reduktiver Aufschluß der merkurierten Ammoniumbromide	73
7.2.3.	Bestimmung des Stickstoffs	74
7.2.4.	Zusammenfassung der Analysenergebnisse	75
7.3.	Differentialthermoanalysen (DTA) und thermo- gravimetrische Analysen (TGA)	76
7.3.1.	DTA	76
7.3.2.	TGA	76
7.4.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	77
7.4.1.	Aufnahme der Infrarotspektren	77
7.4.2.	Aufnahme der Raman-Spektren	77
7.5.	Herstellung und Auswertung der Guinieraufnahmen	77
7.6.	Neutronenbeugungsuntersuchungen	78
8.	<u>Zusammenfassung</u>	82
9.	<u>Literaturverzeichnis</u>	85

1. Einleitung und Problemstellung

Seit LIPSCOMB^{1,2)} sowie RÜDORFF und BRODERSEN³⁾ die Strukturen⁴⁾ der Hg-N - Verbindungen - insonderheit der merkurierten Ammoniumderivate - durch systematische, röntgenographische Untersuchungen aufzuklären begannen, bereitete das sehr verschiedene Streuvermögen von N- neben Hg - Atomen ständig Schwierigkeiten für alle Arbeiten auf diesem Gebiet. Eine weitere Komplikation bestand darin, daß sich die meist hochpolymeren Substanzen fast immer nur in Form von Pulvern und nicht als Einkristalle darstellen ließen. Die Anwendung anderer physikalischer Methoden wie Breitlinien - NMR -, IR - und Raman - Spektrometrie ergänzte die röntgenographischen Untersuchungen jedoch in den meisten Fällen soweit, daß überzeugende Aussagen erhalten werden konnten, die in entsprechenden Übersichtsberichten von LIPSCOMB⁵⁾, BRODERSEN⁶⁾, GRDENIĆ⁷⁾ und BREITINGER und BRODERSEN⁸⁾ zusammengefaßt wurden.

Eine Sonderstellung in der Reihe dieser Verbindungen nimmt das von BRODERSEN^{3,6,9,10)} beschriebene kubische Quecksilber (II)-amidobromid ein. Zweifel erregen vor allem ein Bindungswinkel Hg-N-Hg von 90° am Stickstoff und die von RÜDORFF und BRODERSEN⁹⁾ angenommene, "statistische" Verteilung der Quecksilberatome aus den gewinkelten $\infty [-\text{Hg}-\text{NH}_2]_n$ - Ketten, die sich ohne Vorzugsrichtung durch das kubisch primitive Gitter der Bromidionen ziehen sollen. Der von RÜDORFF und BRODERSEN⁹⁾ für das kubische HgNH_2Br angegebene Strukturvorschlag konnte lediglich anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen an Pulvern und IR - spektroskopischen Untersuchungen im Bereich von 4000 bis 650 Wellenzahlen entwickelt werden, da leistungsstarke "Hochflußreaktoren" für Neutronenbeugungsuntersuchungen zur damaligen Zeit noch nicht zur Verfügung standen. Aus diesen Gründen wird in der Literatur^{8,11)} wieder-

holt auf die Notwendigkeit einer weiterführenden Untersuchung der Struktur des HgNH_2Br hingewiesen.

Um weiterführende Aussagen gewinnen zu können, erwies es sich daher als notwendig, entweder Einkristalle des Quecksilber (II)-amidobromids darzustellen oder bzw. und Neutronenbeugungsuntersuchungen durchzuführen, mit Hilfe derer eine Lagebestimmung der leichten N- neben den schweren Hg-Atomen möglich ist. In diesem Zusammenhang sollte möglichst vollständig deuteriertes, kubisches HgND_2Br dargestellt werden, da protonenhaltige Substanzen wegen der starken inkohärenten Streuwirkung und negativen Streulänge b des Wasserstoffs im Gegensatz zu Deuterium bei der Neutronenbeugung ein ungünstiges Peak - Untergrundverhältnis ergeben ¹²⁾. Außerdem sollte durch die Vermessung der deuterierten Verbindung aufgrund der erheblich verschiedenen Streulängen b_{H} und b_{D} zusätzliche Information gewonnen werden, da die geringe Anzahl von Beugungsreflexen einer kubischen Substanz wie HgNH_2Br mit relativ kleiner Gitterkonstanten eine Strukturbestimmung ohnehin erschwert.

Zur Klärung der komplizierten Abbauvorgänge beim Tempern des HgNH_2Br war es notwendig, als Vergleichssubstanzen sämtliche homologe, mercurierte NH_4Br -Derivate darzustellen und IR- einschließlich FIR- und Raman -spektroskopisch zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit sollten sowohl reproduzierbare, präparative Methoden ausgearbeitet als auch eine zuverlässigere Analytik der schwierig aufzuschließenden Hg-N - Verbindungen entwickelt werden.

2. Überprüfung der Darstellungsvorschriften für merkuriierte Ammoniumbromide

2.1. HgNH₂Br kubisch

Beim Versuch, das kubische Quecksilber (II)-amidobromid nach dem von BRODERSEN ⁶⁾ angegebenen Verfahren darzustellen, ergab sich, daß HgNH₂Br zwar tatsächlich kubisch entsteht, aber nur mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von ca. 40 %. Die Guinieraufnahmen der anderen Präparate zeigten immer zusätzlich die Reflexe des rhombischen HgNH₂Br.

Da nach BRODERSEN ¹³⁾ alle in Gmelin - Krauts - Handbuch zur Darstellung von HgNH₂Br angegebenen Verfahren kein reines, kubisches HgNH₂Br liefern, erschien es nicht sinnvoll, auf eine der anderen Darstellungsweisen zurückzugreifen. Daher wurde versucht, durch Modifizieren der "Brodersen-Vorschrift" zum Erfolg zu gelangen. Zunächst wurden zu diesem Zwecke die von BRODERSEN ¹⁰⁾ durchgeführten Versuchsreihen überprüft, deren Ergebnisse bestätigt werden konnten. Bei diesen Reihenversuchen waren verschieden konzentrierte, methanolische HgBr₂ - Lösungen unter Rühren zu verschieden konzentrierten, wäßrigen NH₃ - Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen gegeben worden, wobei sich herausstellte, daß genaueste Einhaltung einer bestimmten NH₃ - Konzentration von entscheidendem Einfluß war.

Weiterführende Versuche bewiesen, daß eine exakte Reproduzierbarkeit der Endprodukte außer von der Einhaltung der NH₃ - Konzentration von drei weiteren Faktoren abhängt und zwar:

- a) von der Menge des Ansatzes,
- b) von der Rührgeschwindigkeit und
- c) von der Berührzeit des entstehenden HgNH₂Br - Niederschlages mit der Lösung.

Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 : Zusammenfassung aus einer größeren Reihe von Versuchen zur Darstellung von kubischem HgNH_2Br unter variierten Bedingungen.

In allen Fällen wurde - entsprechend der Vorschrift von BRODERSEN - so stark gerührt, daß in der Mitte der Flüssigkeit ein Hohlraum bis zum Boden des Kolbens entstand.

Nr.	Norm. der NH_3 -Lösung	HgBr_2/g gelöst in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{ml}$	Art des Rührers	Ansatzvol. in ml NH_3 -Lösung	Berührzeit des HgNH_2Br mit d. Lösg.	Durch Guinierdiagramme identifizierte HgNH_2Br - Modifikation bzw. andere entstandene Präparate
1	0,085 n	2,75/15	Magnet	400	ca. 15 min	rein kub. (40 % statistisch) a)
2	"	3/15	"	"	"	kubisch + schw. undef. Verunr.
3	"	4/15	"	"	"	kubisch + undef. Verunreinigung
4	"	2,75/30	"	"	"	$\text{HgNH}_2\text{Br} - [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2 + \text{rhomb.}$
5	"	2,75/40	"	"	"	$\text{HgNH}_2\text{Br} - [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2 + \text{rhomb.}$
6	"	2,75/15	KPG	"	"	rein kub. (60 % statistisch) b)
7	"	"	"	"	ca. 10 min	rein kubisch b)
8	"	"	"	600	"	kubisch, leicht rhomb. verunr.
9	"	"	"	800	"	kubisch, stark rhomb. verunr.
10	"	"	"	"	"	rhombisch, s. schw. kub. verunr.
11	0,05 n	"	Magnet	400	ca. 20 min	schw. $\text{Hg}_2\text{NHBr}_2 + \text{schw. HgBr}_2$
12	0,1 n	"	"	"	ca. 15 min	rhomb., schw. kub. verunreinigt
13	0,2 n	"	"	"	"	rein rhombisch
14	1 n	"	KPG	800	ca. 20 min	rein rhombisch
15	5 n	"	Magnet	1600	"	rein rhombisch
16	8 n	"	KPG	400	"	rein rhombisch
17	10 n	"	Magnet	"	"	rhomb. + schw. Hg_2NBr

- a) Versuchsbedingungen entsprechend der Vorschrift von BRODERSEN. Das Präparat wurde 10 mal unter diesen Bedingungen dargestellt. Dabei wurden 4 mal rein kubische und 6 mal kubische, mit der rhombischen Modifikation verunreinigte Substanzen erhalten.
- b) Reproduzierbarkeit überprüft analog a).

Zusammenfassend läßt sich sagen:

Erstens: Die Konzentration der NH_3 - Lösung muß zwischen 0,08 und 0,085 n liegen. Um Konzentrationsänderungen während der Reaktion durch Verdunsten des NH_3 zu vermeiden, sollte auf alle Fälle - wie bereits in der Vorschrift von BRODERSEN und RÜDORFF angegeben - in einem geschlossenen Zweihalskolben mit Schlifführer und Tropftrichter gearbeitet werden.

Zweitens: Entscheidend scheint ein definiertes Konzentrationsverhältnis von HgBr_2 zu NH_3 an der Eintropfstelle zu sein, das reproduzierbar nur bei "turbulentem" Rühren eintritt (das Reaktionsgemisch muß "schaumig geschlagen" werden). Aus diesem Grund führen Reaktionen bei langsamem Durchmischen oder Ansätze über 600 ml, die nicht mehr heftig genug vermengt werden können, immer zu rhombisch verunreinigten Präparaten. Es ist daher wichtig, daß die Lösung mit einem KPG- und nicht mit einem Magnetrührer vermischt wird. Obwohl mit letzterem kleine Ansatzmengen ebenso schnell gerührt werden können wie mit KPG-Rührern, erfolgt die Vermengung doch nicht turbulent genug.

Drittens: Der HgNH_2Br - Niederschlag darf möglichst nicht länger als 10 bis 12 Minuten, wovon mindestens 8 Minuten gerührt werden muß, mit der Lösung in Berührung bleiben, da sonst anscheinend teilweise HgBr_2 freigesetzt und von noch nicht zersetztem HgNH_2Br aufgenommen wird. Dabei wird die rhombische Modifikation stabilisiert. Die Verunreinigung des rhombischen HgNH_2Br durch HgBr_2 wurde bereits von BRODERSEN nachgewiesen und konnte mit verfeinerten Analysenmethoden in dieser Arbeit bestätigt werden (siehe präparativer Teil).

Viertens: Weniger entscheidend, aber auch von Einfluß sind Erniedrigung der Reaktionstemperatur oder Erhöhung der CH_3OH - Menge als Lösungsmittel für HgBr_2 , die zur Bildung von $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2] \text{Br}_2$ - HgNH_2Br - Mischkristallen führen, da in beiden Fällen ein geringeres Lösungsvermögen von NH_4Br auftritt und somit das Gleichgewicht



nach links verschoben wird. Das Molverhältnis HgBr_2 zu NH_3 sollte am besten in der Größenordnung 1 zu 4 liegen.

Anhand dieser ausführlichen Untersuchungen konnte eine Darstellungsvorschrift erarbeitet werden, die zu reproduzierbaren Ergebnissen für das kubische HgNH_2Br führt (siehe präparativer Teil). Ergänzend zu der Vorschrift von BRODERSEN und RÜDORFF ¹⁰⁾ enthält sie exaktere Angaben bezüglich der Rührzeit, der Rührgeschwindigkeit und der Berührzeit zwischen Fällungsprodukt und Lösung.

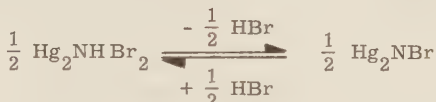
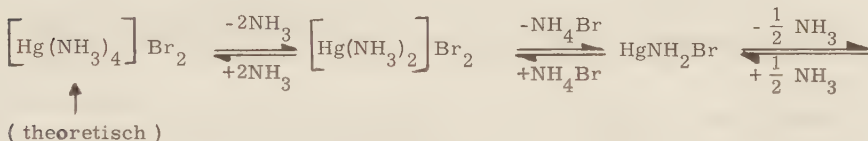
2.2. HgND_2Br kubisch

2.2.1. Darstellung

Für die Gewinnung des HgND_2Br , dessen Guinieraufnahmen mit denen des HgNH_2Br vollkommen identisch sind, gelten die gleichen Kriterien wie für die Darstellung des protonierten Präparates. Da für Neutronenbeugung an Pulvern wegen der im Vergleich zu Röntgenröhren sehr geringen Strahlungsintensität mindestens 10 bis 15 cm^3 Substanz benötigt werden und ein Ansatz von 400 ml ca. 2 cm^3 Endprodukt ergibt, müssen mindestens 5 - 6 Einzelansätze durchgeführt werden. In keinem Fall kann die Gesamtmenge in einem Großansatz dargestellt werden, da in diesem Fall rhombische Ver-

unreinigung auftreten würde (siehe 3.1. : Abhängigkeit von der Ansatzmenge) !

Da es weiterhin unmöglich ist, HgND_2Br durch Umsetzen von HgNH_2Br mit D_2O zu erhalten, weil hierbei Hg_2NBr entstehen würde, indem lediglich das Gleichgewicht:



völlig nach rechts verschoben würde, muß das Präparat durch Zugabe von HgBr_2 in CD_3OD zu reinem ND_3 -haltigen D_2O dargestellt werden. Hierbei sind für die zur Neutronenbeugung benötigte Pulvermenge von ca. 12 cm^3 HgND_2Br etwa 2500 ml D_2O nötig, die nach beendelter Reaktion fast vollständig zurückgewonnen werden, jedoch mit 3,5 % CD_3OD und etwas ND_4Br verunreinigt sind.

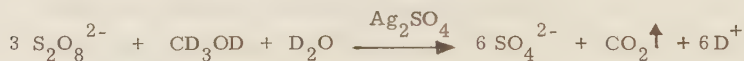
2.2.2. Reinigung des rückgewonnenen D_2O

Zur Reinigung des D_2O sollte die CD_3OD -Beimengung über Formaldehyd und Ameisensäure bis zu CO_2 und D_2O aufoxydiert und anschließend vom ND_4Br abdestilliert werden.

Da die Oxidation sauer katalysiert ist, mußte ein Oxidationsmittel angewandt werden, das möglichst selbst D^+ aus dem D_2O freisetzt und eine Zugabe von Säure überflüssig macht. Absolut wasserfreies CrO_3 bot sich an. Eine

Vorprobe ergab, daß eine Oxidation mit CrO_3 nicht den gewünschten Erfolg brachte, da der zurückbleibende Chrom (III)-deuterioxidschlamm bis zu 30 % des D_2O zurückhielt und die Destillate stets von Chromsäure gelb gefärbt waren, weswegen wiederholt über eine Kolonne fraktioniert werden mußte, was weitere Verluste beinhaltete. Zudem enthielt das Destillat nach beendeter Reaktion immer noch 1,3 % CD_3OD , obwohl CrO_3 in großem Überschuß zugegeben worden war, um genügend D^+ zur Katalyse zu erhalten.

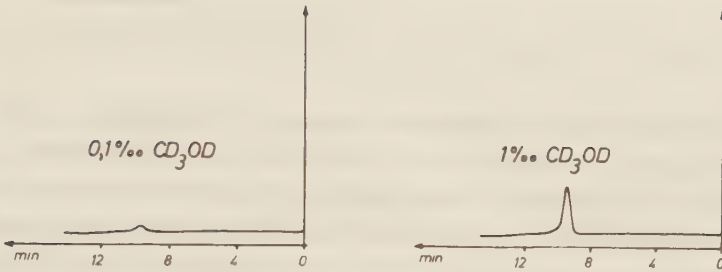
Weitaus besseren Erfolg zeigte die Oxidation mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 5 Molprozent Ag_2SO_4 als Katalysator:



Es wurde mit 0,5 - molarem Überschuß an Oxidationsmittel unter Rückfluß gekocht und anschließend über eine Kolonne rektifiziert, wobei sich das D_2O ohne wesentliche Verluste vom Na_2SO_4 - D_2SO_4 - Gemisch abdestillieren ließ. Die gaschromatographisch nachweisbare Verunreinigung durch CD_3OD betrug nur noch 0,5 ‰ im Destillat.

Abbildung 1 zeigt die Gaschromatogramme für die Destillate aus der Oxidation mit CrO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, außerdem zwei Eichchromatogramme.

Eichlösungen



Destillate aus den Oxidationsversuchen

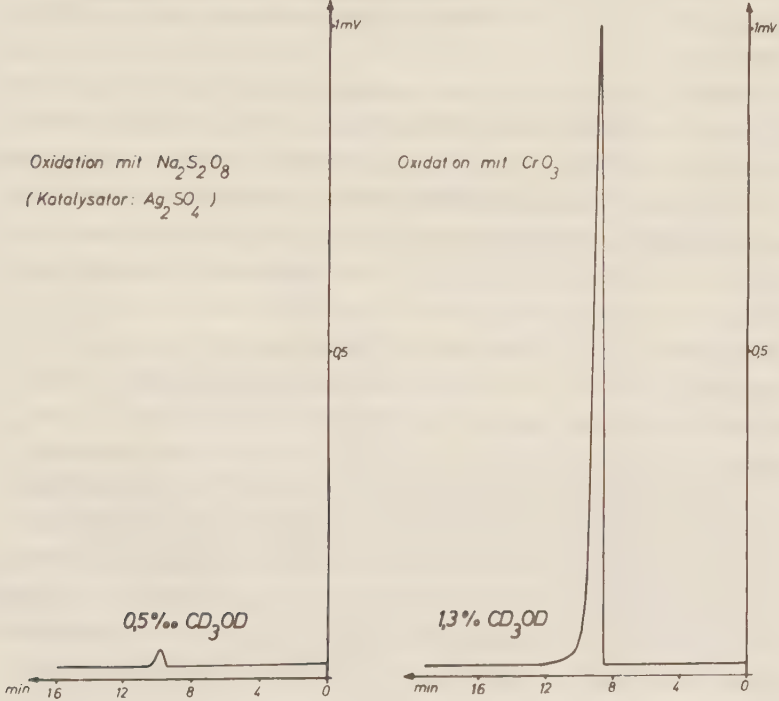


Abb. 1 : Gaschromatogramme für die Reinheitsprüfung des rückgewonnenen D_2O .

(Daten siehe präparativer Teil)

2.3. HgNH₂Br rhombisch

Die von BRODERSEN ⁶⁾ angegebene Vorschrift zur Darstellung des rhombischen HgNH₂Br führt nicht immer zu absoluter Reproduzierbarkeit. Meist waren die erhaltenen Produkte leicht mit Hg₂NBr verunreinigt. Wahrscheinlich ist bei 10 n NH₃ (wie in der Vorschrift angegeben) die Basizität der Lösung so hoch, daß die Substitution der NH₃-Protonen durch Hg zumindest teilweise bis zum Hg₂NBr fortschreitet. Mit Sicherheit erhält man das rhombische Produkt, wenn man nach der Vorschrift von BRODERSEN für das kubische HgNH₂Br verfährt und nur die Reaktionszeit von 10 auf 20 Minuten erhöht.

Es ist auffällig, daß auf diese Weise rhombisches HgNH₂Br in dem breiten NH₃-Konzentrationsbereich von 0,085 n bis 8 n (am wenigsten mikrokristallin und immer ohne Verunreinigung zwischen 1 - 8 n) entsteht, wenn man die Lösung nur lange genug rührt, und daß außerdem die Bildung der rhombischen Modifikation unabhängig ist von speziellen Bedingungen wie Ansatzmenge oder Rührgeschwindigkeit (siehe Tabelle 1). Zusätzlich zu den entsprechenden Erklärungen in der Zusammenfassung zur Tabelle 1 unter den Punkten 1 und 3 liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich beim rhombischen HgNH₂Br um eine thermodynamisch durch HgBr₂-Einlagerung stabilisierte Phase handelt, beim kubischen, analysenreinen HgNH₂Br dagegen um ein Produkt, das reproduzierbar nur durch exakte Einhaltung einer speziellen Darstellungsvorschrift "eingefroren" werden kann. Das bedeutet, daß die kubische Modifikation im Kontakt mit der Lösung unter Darstellungsbedingungen instabil ist in Bezug auf den Übergang in die rhombische. Die isolierte, kubische Modifikation ist dagegen thermisch stabiler als die rhombische (siehe Kap. 5.3.3.), sie besitzt auch die höhere Röntgengichte als die mit ~ 3 Mol% HgBr₂ stabilisierte, rhombische Modifikation.

2. 4. $\text{Hg}_2\text{NHB r}_2$ hexagonal

Die durch PATZAK ¹⁴⁾ vorgenommenen, eingehenden Überprüfungen der von BRODERSEN angegebenen Darstellungsbedingungen für das $\text{Hg}_2\text{NHB r}_2$ führten dazu, daß lediglich die Rührzeit von zwei auf drei Stunden erhöht werden mußte. Das Präparat wurde nach dieser Vorschrift dargestellt. Die Reproduzierbarkeit konnte bestätigt werden.

Zusätzlich erwies sich als empfehlenswert, bei der Darstellung des $\text{Hg}_2\text{NHB r}_2$ unter Lichtabschluß zu arbeiten und auch die Guinierdiagramme während der Nacht aufzunehmen, da das sehr lichtempfindliche Präparat sich - selbst beim Aufbewahren im Dunkeln - nach einiger Zeit unter Hg - Abscheidung und Schwarzfärbung zersetzt, wenn es unter Lichtzutritt dargestellt wurde. Außerdem sollte der abfiltrierte $\text{Hg}_2\text{NHB r}_2$ - Niederschlag nur einmal mit wenig H_2O gewaschen werden, da die Substanz bei gründlichem Waschen sehr mikrokristallin (starke Linienverbreiterung auf den Röntgendiagrammen) und oft mit Hg_2NBr verunreinigt erhalten wird (siehe 3. 2. 1. Gleichgewichtsverschiebung).

2. 5. Hg_2NBr hexagonal

Das wasserfreie Bromid der Millon'schen Base wurde nach RÜDORFF und BRODERSEN ¹⁵⁾ durch Zugabe einer wäßrigen, kalt gesättigten HgBr_2 - Lösung zu einer NH_3 - Lösung in H_2O dargestellt. Auch hier empfiehlt es sich, das Präparat nur wenig zu waschen, da sonst starke Verbreiterung der Guinierlinien eintritt. Diese Überprüfung der Darstellungsvorschrift ergab, daß keine Änderungen nötig waren.

3. Versuche zur Darstellung von Einkristallen des kubischen HgNH_2Br

3.1. Hydrothermalsynthesen

Versuche, das kubische HgNH_2Br auf hydrothermale Weise ¹⁶⁻¹⁸⁾ in Form von Einkristallen darzustellen, wurden nicht durchgeführt, da längere Berührzeiten mit der Lösung grundsätzlich rhombisches HgNH_2Br liefern (siehe Zusammenfassung 3.1.). Da es außerdem schwer möglich ist, ein Gleichgewicht der NH_3 - Konzentrationen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase in den Ampullen zu erzeugen, das eine exakte Normalität des NH_3 in wäßriger Lösung (0,08 - 0,085 n) ermöglicht, würde auf diese Weise nur eine Verschiebung des Substitutionsgrades erreicht und letzten Endes Hg_2NBr entstehen. So konnte auch gezeigt werden ¹⁹⁾, daß aus den gleichen Gründen die von HAYEK und INAMA ²⁰⁾ angegebenen Verfahren zur Darstellung von Einkristallen Quecksilber-substituierter Ammoniumsalze durch Komplexacidolyse nicht zum Ziel führen.

3.2. Tempern

Untersuchungen am HgNH_2Br durch Tempern im offenen und geschlossenen System lieferten unter variierten Bedingungen verschiedene Endprodukte, die jedoch stets pulverförmig vorlagen. Da definierte Übergänge zwischen den verschiedenen Modifikationen und Substitutionsgraden der merkuriierten Ammoniumbromide vermutet wurden, wurde der thermische Abbau im offenen System differentialthermoanalytisch und thermogravimetrisch und im abgeschlossenen System durch Reihenversuche in Bombenrohren bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Bei diesen Versuchen im Temperaturgefälle ($\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$ zwischen den beiden Rohrenden) blieb am heißeren Rohrende

ein orange-gelbes bis rot-braunes Pulver unterschiedlicher Zusammensetzung zurück und zum kälteren Ende wurde eine gelblich bis schwarz gefärbte, kristalline Substanz transportiert, die sich als Gemisch aus $\text{Hg}_2\text{Br}_2 + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Br}$ identifizieren ließ.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß weder rhombisches noch kubisches HgNH_2Br mit den herkömmlichen Mitteln einkristallin darzustellen sind.

4. Thermischer Abbau der merkurierten Ammoniumbromide

4.1. Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie

Wie bei jeder anderen analytischen Technik gibt es auch bei der thermischen Analyse eine Reihe von Bedienungsparametern, die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Thermogramme beeinflussen. So stellte NEWKIRK²¹⁾ fest, daß in jedem Fall durch Probleme der Temperaturmessung und der Aerodynamik Fehlerquellen entstehen.

Beispielsweise tritt bei einer TGA-Messung mit leerem Wägeschiff (bei beladenen Schiffen resultiert ein Fehleranstieg) gegenüber der tatsächlich gemessenen Temperatur ein Nachlauf von $3 - 14^{\circ}\text{C}$ auf (höherer Nachlauf bei höheren Temperaturen). Daraus folgt, daß kleinste Einwagen größte Übereinstimmung der gemessenen Umwandlungstemperaturen mit der tatsächlichen Temperatur ergeben. Hier waren jedoch Grenzen durch die Empfindlichkeit des verwendeten Gerätes gesetzt.

Weiterhin bewirkt jede Temperaturänderung eine Dichteänderung des Gasvolumens der Probenumgebung, was bei einer TGA-Messung wegen veränderter Auftriebsbedingungen eine scheinbare Gewichtsänderung der untersuchten Substanz zur Folge hat (im T-Bereich zwischen $25 - 1000^{\circ}\text{C}$ in Luft z. B. bis zu $1,4 \text{ mg}$). In der vorliegenden Arbeit ließ sich dieser Fehler durch langsame Aufheizraten und ein möglichst gleichmäßig strömendes Inertgas gut minimieren, wodurch zusätzlich die Auflösung nah beieinanderliegender Umwandlungspunkte verbessert wurde. Allerdings verschoben kleine Aufheizraten im N_2 -Strom die Ansatzpunkte der Umwandlungen zu niedrigeren Temperaturen hin und der Vergleich mit den DTA-Messungen wurde erschwert, da diese meist bei größeren Heizgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, um stärkere ΔT - Ausschläge und schärfere Peaks - möglicherweise zu Ungunsten kleiner Details - zu erhalten.

Außerdem wurde festgestellt, daß die Substanzen vor jeder Messung gut im Mörser verrieben werden mußten, um starke Rauscheffekte des Schreibers

bei den Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. Allerdings trat bei den zerriebenen Produkten im Gegensatz zu den nicht vorbehandelten Substanzen eine leichte Verschiebung der T-Maxima und -Minima auf, was wahrscheinlich auf eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit und auf Sintereffekte zurückzuführen ist.

Wegen der vielseitigen Abhängigkeit der Thermogramme und DTA-Kurven von den hier aufgezählten - aber auch anderen, weniger einschneidenden - Faktoren, mußte eine große Anzahl von Messungen durchgeführt werden, bis zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden konnten. Dabei bereitete vor allem die Auflösung der sehr nahe beieinander liegenden Umwandlungspunkte erhebliche Schwierigkeiten.

4. 2. Thermochemische Untersuchungen am rhombischen HgNH_2Br im offenen System (DTA, TGA) und im geschlossenen System (Bombenrohre).

4. 2. 1. Differentialthermoanalyse

Die Differentialthermoanalyse des rhombischen Quecksilber(II)-amidobromids zeigte sieben endotherme, nicht reversible Abbauschritte mit ΔT - Minima bei $199^\circ\text{-}201^\circ\text{C}$, $221^\circ\text{-}222^\circ\text{C}$, $225^\circ\text{-}230^\circ\text{C}$, $255^\circ\text{-}257^\circ\text{C}$, $300^\circ\text{-}301^\circ\text{C}$, $315^\circ\text{-}317^\circ\text{C}$ und $390^\circ\text{-}440^\circ\text{C}$. Der extrapolierte Ansatzpunkt der ersten Zersetzung liegt bei $178^\circ\text{-}180^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 2).

Für die weiteren Abbaustufen lassen sich nur die Minima angeben; eine Extrapolation der Reaktionsansatzpunkte ist nicht möglich, da die Peaks so eng benachbart sind, daß Überschneidungen auftreten, was bedeutet, daß die Zwischenprodukte schon bei ihrer Entstehung weiter umgewandelt werden. Hieraus folgt, daß der thermische Abbau des rhombischen HgNH_2Br im offenen System nicht zur Reindarstellung der entstehenden Substanzen verwendet werden kann, da diese bereits durch ihre eigenen Zersetzungsprodukte verunreinigt sind.

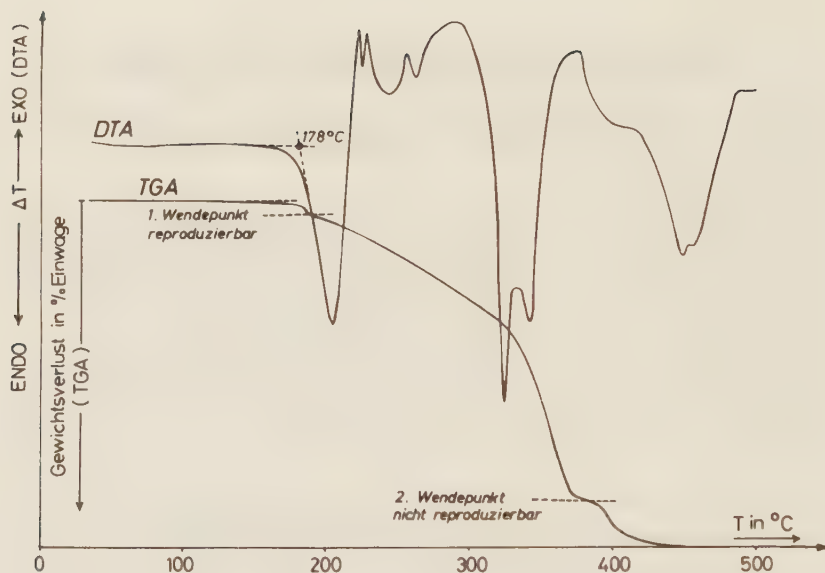


Abb. 2 : Differentialthermoanalyse und Thermogramm des rhombischen HgNH_2Br .

4.2.2. Thermogravimetrie

Die Überprüfung der DTA - Untersuchungen durch die Thermogravimetrie ergab statt der zu erwartenden sechs Gewichtsplateaus nur zwei, die dem ersten und sechsten Abbauschritt der DTA zuzuordnen sind. Allerdings tritt bei 305°C - entsprechend dem fünften Abbauschritt der DTA - ein starkes Abknicken der Gewichtsverlustkurve zu fast vertikalem Verlauf hin ein. Die vorangegangene, kontinuierliche Gewichtsabnahme zwischen $185 - 305^{\circ}\text{C}$ (durch ein nur schwaches Gefälle der TGA-Kurve angezeigt), die ohne Zwischenstufe direkt in einen starken Gewichtsverlust übergeht, der bis zum zweiten und letzten Plateau der TGA-Kurve bei 370°C anhält, deutet darauf hin, daß während dieses gesamten T - Intervalls zuerst lang-

sam und dann schneller Zersetzungsprodukte der verschiedenen Zwischenstufen absublimieren. Durch diesen Befund wird die Unmöglichkeit der Reinisolation dieser Zwischenprodukte bestätigt (siehe DTA : Zersetzungspunkte zu eng benachbart). Die Plateaux des ersten und sechsten Abbau-schrittes - in der Form horizontaler Wendetangenten - sind schlecht ausgebildet, was sich ebenfalls mit der Weiterzersetzung der entstehenden Produkte erklären läßt. Die Wendepunkte liegen bei 185°C und 370°C und sind gegenüber den DTA - Werten zu niedrigeren Temperaturen verschoben, infolge des relativ starken N_2 -Stroms, der bei den TGA - Messungen zum Abtransport der sublimierenden Substanzen notwendig war. Die Gewichtsunterschiede betragen zwischen Ausgangsplateau und erstem Wendepunkt 2,92 % und zwischen erstem Wendepunkt und Abknickpunkt der Kurve zwischen 30-35 % der Einwaage. Auch die Gewichts-differenzen zwischen Knickpunkt und zweitem Wendepunkt sind unterschiedlich. Sie betragen zwischen 40 - 60 % der Einwaage, obwohl Knickpunkt ($\sim 305^{\circ}\text{C}$) und zweiter Wendepunkt ($\sim 360^{\circ}\text{C}$) stets bei gleichen T-Werten gefunden wurden. Hieraus wurde geschlossen, daß sich - abgesehen von der Überlagerung der Abbauvorgänge - während der Zersetzung ein Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen eines Zwischenproduktes bildet, aus dem die thermisch unbeständige Modifikation früher zersetzt bzw. sublimiert wird und zwar in wechselnden stöchiometrischen Verhältnissen (siehe Kapitel 5.2.5.). Das Endplateau ist bei $430-450^{\circ}\text{C}$ identisch mit der Null-Eichungslinie der TGA, was bedeutet, daß die gesamte Substanz verflüchtigt wurde (siehe Abbildung 1).

4.2.3. Differentialthermoanalyse im präparativen Maßstab

Da sich die Differentialthermoanalyse für präparative Methoden besser eignet als die TGA, zum ersten wegen der weitaus besseren Auflösung der Abbauschritte und zum zweiten wegen der technischen Schwierigkeiten bei

der Unterbrechung einer laufenden, thermogravimetrischen Analyse, wurde die DTA im Makromaßstab (80 - 100 mg) zur Identifizierung der Zwischenprodukte herangezogen. Die Messung wurde jeweils direkt nach den Minima unterbrochen und sowohl Rückstand als auch das graue, in einer Kühlfalle aufgefangene Sublimat röntgenographisch, analytisch und z.T. IR - spektroskopisch untersucht. Die bei jeweils höheren Temperaturen isolierten Produkte zeigten eine Farbvertiefung von gelb über orange nach rot-braun.

4. 2. 4. Thermischer Abbau im geschlossenen System

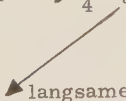
Da wegen der nahe beieinander liegenden Umwandlungspunkte und der schnellen Absublimation der Zersetzungssubstanzen für die meisten Abbauschritte keine reinen Zwischenprodukte zu erhalten waren, wurde das rhombische HgNH_2Br im thermodynamischen Gleichgewicht im geschlossenen System bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Für jede der Temperaturen wurde eine Serie von vier Ampullen von annähernd konstantem Volumen eingesetzt, mit 5 mMol rhombischem HgNH_2Br beschickt und so in einen horizontal angeordneten Röhrenofen eingebracht, daß am Ort des HgNH_2Br in allen Ampullen dieselbe Temperatur herrschte. Nach 48 Stunden wurden jeweils zwei der Ampullen sofort auf Raumtemperatur abgekühlt, um Rückreaktionen zu vermeiden, wohingegen die beiden anderen langsam im Ofen abgekühlt wurden. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen bestätigten die Guinieraufnahmen und Analysen der bei diesen Versuchen zurückbleibenden, orange bis rot-braun gefärbten Substanzen lediglich die Ergebnisse der DTA; reine Zwischenprodukte konnten auch bei den Ampullenversuchen nicht isoliert werden. Allerdings konnten durch Auswiegen der zum kälteren Rohrende transportierten, schwarzen, kristallinen Sinterkuchen die Gewichts differenzen der TGA zum Teil gestützt werden. Zudem bestätigen die Guinierdiagramme und Analysen dieser Substanzen den vorgeschlagenen Abbauweg (siehe Tabelle 2).

4.2.5. Diskussion der DTA- und TGA - Ergebnisse

Mit Hilfe der DTA- und TGA - Untersuchungen läßt sich der thermische Abbau des rhombischen HgNH_2Br wie folgt interpretieren (Tabelle 2).

Tabelle 2 : Thermischer Abbau des HgNH_2Br (rhomb.)

		Gewichtsverlust in % Einwaage	
		gef.:	ber.:
(a) Erstes DTA-Minimum (199-201°) = erster Wendepunkt der TGA-Kurve (185°C):			
$2 \text{ HgNH}_2\text{Br} \rightarrow \left[\text{Hg}_3\text{NH}\right]^+ + \frac{1}{2} \text{Br}^- - \frac{1}{2} \left[\text{HgBr}_3\right]^- + \text{NH}_3 \uparrow$		2,92 %	2,86 %
(b) Zweites DTA-Minimum (221-222°):		} 30-35 % 34,52 %	
$\left[\text{Hg}_3\text{NH}\right]^+ + \frac{1}{2} \text{Br}^- - \frac{1}{2} \left[\text{HgBr}_3\right]^- \rightarrow \left[\text{Hg}_3\text{NH}\right]^+ \text{Br}^- + \frac{1}{2} \text{HgBr}_2 \uparrow$			
(c) Drittes DTA-Minimum (225-230°):			
Schmelzen des HgBr_2			
(d) Viertes DTA-Minimum (255-257°):			
$\left[\text{Hg}_3\text{NH}\right]^+ \text{Br}^- \rightarrow \frac{3}{4} \text{Hg}_2\text{NBr} + \frac{1}{4} \text{NH}_4\text{Br} \uparrow$			
 langsame Ausbildung von zwei Modifikationen			

(e) Fünftes und sechstes DTA-Minimum (zwischen 300 - 317°) = Abknickung der TGA-Kurve (305°C) : $\text{Hg}_2\text{NBr} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Br}_2 \uparrow + \text{Hg} \uparrow + \frac{1}{2} \text{N}_2 \uparrow \quad (\text{teilweise})$ thermisch instabilere Modifikation	zwischen 45-60 % --
(f) Siebttes DTA-Minimum (390-440°) = zweiter Wendepunkt der TGA-Kurve (360°C) : $\text{Hg}_2\text{NBr} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Br}_2 \uparrow + \text{Hg} \uparrow + \frac{1}{2} \text{N}_2 \uparrow$ thermisch stabilere Modifikation	Rest auf 100 % --

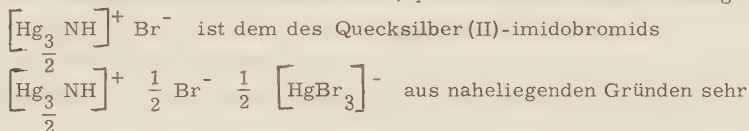
Zu (a) : Die Guinierbilder der bei 201°C entstandenen Substanz entsprechen den Aufnahmen des auf normalem Wege hergestellten Quecksilber (II)-imidobromids. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte analytisch bestätigt werden.

Die Ampullenversuche ergaben dasselbe Produkt. Beim Öffnen der Bombenrohre, die zwei Tage bei 205°C getempert wurden, trat starker NH₃-Geruch auf. Der Gewichtsverlust der in den Ampullen zurückgebliebenen Substanz entspricht der angegebenen Gleichung. Das Hg₂NHBr₂ ist das einzige Zwischenprodukt beim thermischen Abbau des rhombischen HgNH₂Br, das sich rein isolieren läßt. Allerdings ist eine Darstellung auf diesem Wege kaum zu empfehlen da das Hg₂NHBr₂ erstens sehr mikrokristallin anfällt und da zweitens bei kleinen Temperaturabweichungen während der Temperve:

suche die Röntgendiagramme der Substanz entweder noch mit Linien des HgNH_2Br oder schon solchen der Zersetzungsprodukte verunreinigt sind.

Zu (b) und (c) : Aus dem Quecksilber (II)-imidobromid wird bei $221\text{--}222^\circ\text{C}$ HgBr_2 abgespalten, das wegen Verunreinigungen unter Schmelzpunkts-erniedrigung in einem breiten Intervall von $225\text{--}230^\circ\text{C}$ schmilzt (Smp. HgBr_2rein : 238°C) und bei diesen Temperaturen bereits einen so hohen Dampfdruck besitzt, daß starke Sublimation einsetzt.

Das Guinierbild der so entstandenen, postulierten Imidoverbindung



ähnlich, zeigt unter anderem jedoch Reflexe einer Beimengung von $\text{Hg}_9\text{N}_4\text{Br}_6$ (= $4 \text{Hg}_2\text{NBr} \cdot 1 \text{HgBr}_2$).

Die Analytik bestätigt die Substanzzusammensetzung. Eine analytische Unterscheidung zwischen Hg_3NHBr und $\text{Hg}_9\text{N}_4\text{Br}_6$ ist prak-

tisch unmöglich, da die stöchiometrische Zusammensetzung beider Substanzen beinahe gleich ist.

Diese Annahmen werden dadurch gestützt, daß der thermische Abbau des frisch dargestellten Hg_2NBr_2 über die gleiche Zwischenstufe (siehe Kapitel 5.5.) verläuft.

Zu (d) : Bei $255\text{--}257^\circ\text{C}$ zersetzt sich das Hg_3NHBr zu Hg_2NBr und NH_4Br , wobei letzteres schon zu sublimieren beginnt.

Die Röntgendiagramme entsprechen nun dem hexagonalen Hg_2NBr , allerdings mit vielen zusätzlichen Reflexen. Wegen noch vorhandenem HgBr_2 ist die intermediäre Bildung von $\text{Hg}_9\text{N}_4\text{Br}_6$ = $4 \text{Hg}_2\text{NBr} \cdot \text{HgBr}_2$ möglich, das ein dem hexagonalen Hg_2NBr sehr ähnliches Röntgendiagramm zeigt ¹⁵⁾.

Zu (e) : Während des DTA - Kurvenanstiegs und des anschließenden Minimums zwischen $260-300^{\circ}\text{C}$ beginnt sich das Hg_2NBr teilweise zu zersetzen. Das entstandene Hg , Hg_2Br_2 und N_2 verdampfen bzw. sublimieren zwischen $315-317^{\circ}\text{C}$ (Sblp. $\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{rein}$: 345°C , Sdp. Hg rein : 356°C).

Analysenwerte von Substanzen, die zwischen 260°C und 320°C isoliert wurden, unterliegen so starken Schwankungen, daß sie ohne Aussagekraft sind.

Zu (f) : Zwischen 320°C und 370°C tritt stets das Guinierbild einer unbekannten Verbindung auf.

IR-Spektren dieser Verbindung liefern die beiden charakteristischen Banden der $\left[\text{Hg}_4 \text{N}^+ \right]_{\frac{2}}{\text{2}}$ - Tetraederschwingungen des Millonbromids im Bereich von 705 und 645 Wellenzahlen.

Analysenwerte stimmen unter Berücksichtigung der stets vorhandenen Verunreinigungen gut mit der Zusammensetzung Hg_2NBr überein.

Beim thermischen Abbau des reinen Hg_2NBr tritt für im schmalen T-Bereich zwischen 330°C und 360°C isolierte Produkte das gleiche Röntgendiagramm auf (siehe Kapitel 5.6.). Wahrscheinlich handelt es sich um eine thermisch gestörte, dem β -Kristobalith analoge Modifikation des Hg_2NBr .

Eine leichte, unterhalb der analytischen und röntgenographischen Nachweisbarkeit liegende Verunreinigung des Produktes durch HgO oder Oxidbromide kann angenommen werden, da im IR-Spektrum eine sehr schwache Bande bei 552 Wellenzahlen erscheint, die einer Hg-O -Schwingung zuzuordnen wäre.

Da aus Arbeiten von K. AURIVILLIUS ¹¹⁾ Raumgruppe und Gitterkonstanten des Quecksilberoxidbromids $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Br}_2 = 4 \text{HgO} \cdot \text{HgBr}_2$ bekannt waren, wurden aus den angegebenen Gitterkonstanten die d - Werte berechnet. Es

zeigte sich, daß die Guinierlinien des Abbauproduktes nicht mit den berechneten Reflexen des $\text{Hg}_5\text{O}_4\text{Br}_2$ zur Deckung zu bringen waren. Da außerdem die Analysenwerte des Produktes mit der Zusammensetzung des Hg_2NBr übereinstimmen, darf angenommen werden, daß es sich hier um eine Hochtemperaturmodifikation des Millonbromids handelt, die sich erst oberhalb 360°C vollständig unter anschließender Sublimation der entstandenen Produkte ($390\text{--}440^\circ\text{C}$) zersetzt.

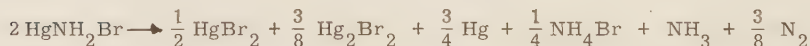
4. 2. 6. Diskussion der Ergebnisse der Ampullenversuche

Die Ampullenversuche bestätigen die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse, wenn die unterschiedlichen Gleichgewichtsbedingungen berücksichtigt werden. Es lassen sich fünf T-Bereiche aufgliedern, innerhalb welcher verschiedene Produkte erhalten wurden:

- (a) Raumtemperatur bis 170°C : Selbst bei tagelangem Tempern blieben die Linien des rhombischen HgNH_2Br erhalten.
- (b) $200\text{--}206^\circ\text{C}$: Hg_2NHBr_2 wurde rein erhalten. Beim Öffnen der Bom-

benrohre trat starker NH_3 -Geruch auf. Gewichts differenzen bestätigten die Zersetzung.

- (c) 205-300°C : Stark verunreinigte Produkte wurden gefunden. Guinierdiagramme der Thermolyseprodukte zeigten die Reflexe des hexagonalen Hg_2NBr und weitere, nicht indizierbare Linien. Die Analytik lieferte wechselnde Zusammensetzungen.
- (d) 300-320°C : Guinierbilder der Substanzen zeigten im wesentlichen Linien, die der bisher noch unbekannten Hg_2NBr - Hochtemperaturmodifikation zugeschrieben werden. Analysenwerte stimmten zufriedenstellend mit der Zusammensetzung des Hg_2NBr überein.
- (e) Legt man den anhand der DTA- und TGA- Untersuchungen vorgeschlagenen Abbauweg zugrunde, so wird die Zusammensetzung der Endprodukte nach vollständiger Zersetzung von 2 Mol Ausgangssubstanz durch folgende Gleichung beschrieben:



Die Analysen der schwarzen Sinterprodukte, die von metallischem Hg bedeckt waren, stützten die vorgeschlagene Stöchiometrie. Beim Öffnen der Bombenrohre trat NH_3 -Geruch auf; der Gewichtsverlust betrug 4 - 5 % der Einwaage, entsprechend einem Mol $\text{NH}_3 + \frac{3}{8}$ Mol N_2 (Theorie: 4,65 %). Die Guinieraufnahmen des Sinterproduktes zeigten allerdings nur die Linien des Hg_2Br_2 , das sich das in der zweiten Abbaustufe entstehende HgBr_2 in der Dampfphase mit Hg zu Hg_2Br_2 verbindet. Reflexe des NH_4Br treten - wahrscheinlich wegen der Modifikationsänderungen des Ammonbromids bei höheren Temperaturen - nicht auf. IR - Untersuchungen des Sinterproduktes konnte nicht durchgeführt werden, da die Verbindung wegen des Gehalts an elementarem Hg völlig IR-undurchlässige Presslinge lieferte.

Die Ampullenversuche scheinen den Ergebnissen der Differentialthermoanalyse teilweise zu widersprechen, bei welcher der Zerfall der entsprechenden Zwischenprodukte erst bei 250°C bzw. 360°C erhalten wurde.

Der Grund für diese Abweichung liegt in den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Da bei der DTA experimentell sinnvolle Aufheizraten von etwa 15°C pro Minute verwendet wurden, kann keine Gleichgewichtseinstellung erwartet werden. Es treten statt dessen Überhitzungserscheinungen auf, da der Kristallverband erst bei höheren Temperaturen zusammenbricht, als es der Gleichgewichtseinstellung unter den Zwischenprodukten entspricht. Da bei der DTA ein differentieller Effekt gemessen wird, macht sich der Zerfall einzelner Kristallite zunächst gar nicht bemerkbar. Der Abbauppeak tritt dann erst auf, wenn alle Kristalle spontan zerfallen.

Die Aussagen der TGA jedoch sind zuverlässiger, da in diesem Fall über die einzelnen Gewichtsverluste integriert wird, so daß der Beginn des Zerfalls in einem langsamen Absinken der Gewichtskurve erkennbar wird.

4. 2. 7. Zusammenfassung der Ergebnisse aus DTA-, TGA- und Ampullenversuchen am rhombischen HgNH_2Br

Erstens: Obwohl die DTA-Kurve scharfe Peaks für Zwischenprodukte aufzeigt, unterliegen diese Substanzen meist selbst schon wieder der Zersetzung, was durch die echte Gleichgewichtsreaktion beim Ampullenversuch bestätigt wird, wo die Zwischenprodukte bei den gleichen Temperaturen nicht erhalten bleiben. Diese Tatsache läßt sich auch durch den DTA-Abbau der entsprechenden, auf anderem Wege dargestellten Zwischenprodukte beweisen: Die Ansatzpunkte der Zersetzung liegen im allgemeinen so tief, daß diese Präparate als Zwischenprodukte gar nicht mehr entstehen dürften (siehe folgende Versuche des Kapitels 5). Durch Aneinanderreihung der jeweils ersten Zersetzungsreaktionen dieser Versuchsreihe (HgNH_2Br - Hg_2NHBr_2 - Hg_2NBr) konnten allerdings die vorgeschlagenen Zwischenschritte von Ausgangssubstanzen bis zur völligen Zersetzung bekräftigt werden, da zumindest die ersten Abbaustufen in der Reihe der merkuriierten Ammoniumbromide halbwegs überschaubar bleiben.

Zweitens: Es müssen überlagerte Reaktionen der Form stattfinden, daß z. B. HgNH_2Br zum einen über die Zwischenstufen der Imidoverbindungen zu Hg_2NBr und zum anderen direkt zum Millonbromid abgebaut wird.

Beide Reaktionen laufen parallel, aber nicht in definierten, prozentualen Verhältnissen. Als Beweis können die differierenden Gewichtsunterschiede der TGA und die Röntgendiagramme angesehen werden.

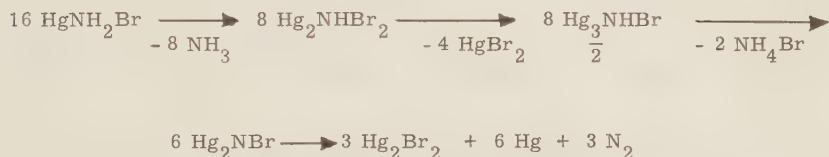
Drittens: Da durch die scharfen DTA-Peaks immer nur ein partielles Entstehen definierter Verbindungen angezeigt wird, lassen sich

mit Sicherheit und reproduzierbar nur der extrapolierte Ansatzpunkt der ersten Abbaustufe und die Zusammensetzung der Endprodukte nach völliger Zersetzung angeben.

Wie sich bei den folgenden thermochemischen Untersuchungen der weiteren merkuriierten Ammoniumbromide herausstellte, treten die gleichen Probleme analog für die gesamte Verbindungsreihe auf.

Das rhombische HgNH_2Br war das einzige Präparat in der Versuchsreihe, bei dessen thermischem Abbau zumindest ein Zwischenprodukt - nämlich das Hg_2NHBr_2 - rein zu isolieren war.

Unter diesen Vorbehalten läßt sich der thermische Abbau des rhombischen HgNH_2Br stöchiometrisch wie folgt formulieren:



4.3. Thermischer Abbau des kubischen HgNH_2Br

Die thermischen Abbaureaktionen des kubischen HgNH_2Br und die Überprüfung der entstandenen Zwischenstufen wurden unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Methoden wie beim rhombischen HgNH_2Br durchgeführt.

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der DTA- und TGA - Untersuchung.

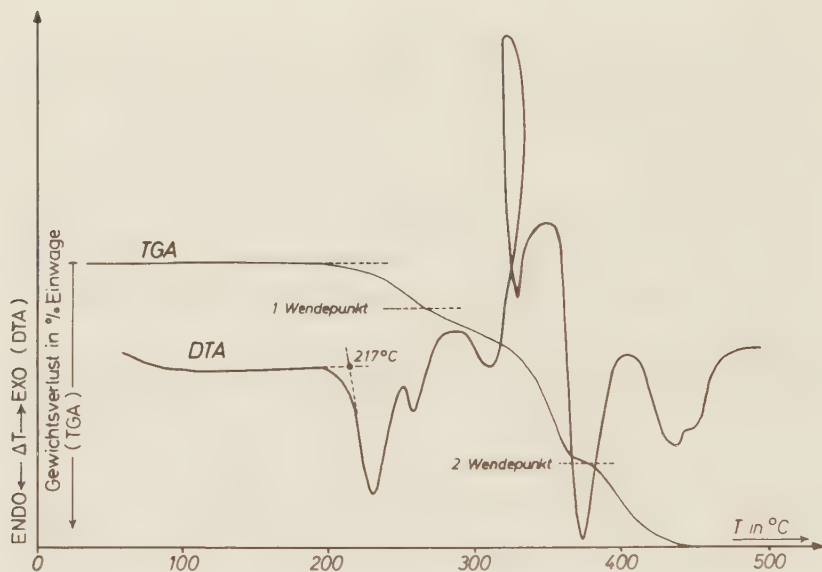


Abb. 3 : Differentialthermoanalyse und Thermogramm des kubischen HgNH_2Br

4.3.1. Ergebnisse der DTA

Die DTA-Kurven lieferten sechs irreversible Abbauschritte. Der extrapolierte Ansatzpunkt liegt bei $217\text{--}219^{\circ}\text{C}$, das zugehörige Minimum bei $227\text{--}229^{\circ}\text{C}$ mit einer anschließenden, je nach Aufheizgeschwindigkeit mehr oder minder stark ausgeprägten Schulter bei $255\text{--}257^{\circ}$. Der zweite Abbauschritt stellt ein starkes Maximum für eine exotherme Reaktion mit Überhitzungsvorlauf bei $300\text{--}305^{\circ}\text{C}$ dar, das in ein Minimum bei $315\text{--}317^{\circ}\text{C}$ übergeht, gefolgt von einem ausgeprägten Minimum bei $362\text{--}367^{\circ}\text{C}$. Die letzte endotherme Abbaustufe liegt zwischen 390 und 440°C .

Für die aus den Peaküberschneidungen zu folgernde Verunreinigung der

Zwischenprodukte gilt das unter 5.2.1. Gesagte.

4.3.2. Ergebnisse der TGA

Auch hier treten wegen des stufenlosen Überganges zwischen den Abbau-substanzen - da wegen der experimentell zugänglichen Aufheizraten keine Gleichgewichtseinstellung eintritt - nur zwei schlecht ausgebildete Wendepunkte auf und zwar nach dem ersten Abbauschritt bei 255°C und entsprechend dem fünften Abbauschritt bei 360°C . Das starke Abknicken der Gewichtsverlustkurve bei 305°C ist identisch mit dem Verhalten des rhombischen HgNH_2Br , was wie unter 5.2.2. zu erklären ist.

Die Gewichts differenzen betragen zwischen Ausgangsplateau und erstem Wendepunkt 16 %, zwischen erstem und zweitem Wendepunkt 55-75 % und zwischen zweitem Wendepunkt und Endplateau 19-29 %. Auch hier ist beim Endplateau die gesamte Substanz verflüchtigt.

Die Ergebnisse der DTA und TGA wurden ebenfalls durch Ampullenversuche im Rohrofen kontrolliert.

4.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Die thermische Zersetzung des kubischen HgNH_2Br ist am besten durch Vergleich mit dem Abbau des rhombischen Produktes zu erläutern. Zur ersten Abbaustufe ($227\text{-}229^{\circ}\text{C}$) : es fällt auf, daß das kubische HgNH_2Br , welches - nach den speziellen Darstellungsbedingungen zu urteilen - eine "eingefrorene" Modifikation ausbildet (siehe 2.3.), das thermisch stabilere Produkt ist. Ähnliche Erscheinungen wurden beim thermischen Abbau der kubischen Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-PtJ}_2$ im Vergleich zu dem beim Arbeiten in Lösung thermodynamisch stabileren, monoklinen $\beta\text{-PtJ}_2$ beobachtet ²²⁾. Da sich das kubische HgNH_2Br erst bei

einer etwa 30°C höheren Temperatur zersetzt als die rhombische Modifikation, ist die Zwischenstufe des Hg_2NHBr_2 hier nicht mehr zu isolieren. Die Zersetzung wird deshalb durch die Gleichung $2 \text{HgNH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{NBr} + \text{NH}_4\text{Br}$ beschrieben.

Der Gewichtsverlust von 16 % der Einwaage entsprechend der Differenz von Ausgangsplateau zu erstem Zersetzungsplateau der TGA ergibt genau ein Mol NH_4Br (Theorie: 16,52 %).

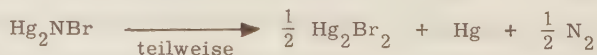
Die Guinieraufnahmen zeigen hier schon im wesentlichen die Röntgenreflexe der unter 5.2.5. besprochenen Hochtemperaturmodifikation des Hg_2NBr . Bei manchen Versuchen traten allerdings auch schwache Reflexe der hexagonalen Hg_2NBr - Modifikation auf.

Analysenwerte deuten auf starke Verunreinigungen hin infolge überlagerter Zersetzungsreaktionen (siehe auch schwankende Gewichts differenzen zwischen erstem Wendepunkt der TGA und Endplateau).

Zur zweiten Abbaustufe (255-257°C) : Die schwach ausgebildete Schulter zwischen 255-257°C (identisch mit dem vierten DTA-Minimum des rhombischen HgNH_2Br , nur wesentlich schwächer), läßt sich mit der teilweisen, intermediären Bildung und augenblicklichen Weiterzersetzung der Imidoverbindung $\left[\text{Hg}_3\text{NH} \right] \text{Br}$ erklären. Röntgenographisch ist diese Verunreinigung nicht mehr nachweisbar, da die Nachweisgrenze in Pulverdiagrammen oberhalb 10 % liegt.

Die Analytik ist wie beim Abbau des rhombischen HgNH_2Br bis zum fünften DTA-Minimum ohne Beweiskraft,

Zur dritten Abbaustufe (300-305°C) = Abknicken der TGA-Kurve (305°C) : Dieser Reaktionsschritt ist identisch mit der fünften endothermen Zersetzung des rhombischen HgNH_2Br ; allerdings ist er bei der kubischen Modifikation des HgNH_2Br stark exotherm:



Der Unterschied in der Energiebilanz muß so erklärt werden, daß das Gemisch der beiden Hg_2NBr - Modifikationen beim Abbau des kubischen HgNH_2Br bei höheren Temperaturen ohne Übergangsstufen direkt aus HgNH_2Br entsteht und nur während eines relativ kleinen Temperaturintervalls bis zu seiner Weiterzersetzung vorliegt. Aus diesem Grund kann ein hoher Fehl Ordnungsgrad im Gitter der Tieftemperaturmodifikation des entstandenen Hg_2NBr angenommen werden, was bedeutet, daß bei Erreichen der Zersetzungstemperatur ein schlagartiger Zusammenbruch der Kristallite unter Energieabgabe stattfindet.

Im Gegensatz dazu zersetzt sich das rhombische HgNH_2Br schon bei tieferen Temperaturen über Zwischenstufen zu Hg_2NBr , so daß hier der Kristallverband des Hg_2NBr langsam und geordnet aufgebaut werden kann und während eines größeren Temperaturintervalls regelrecht getempert wird. Daher muß zur Zersetzung dieses besser geordneten Systems Energie aufgewendet werden.

Diese Hypothese wird dadurch gestützt, daß Guinierdiagramme der Abbauprodukte des rhombischen HgNH_2Br die Reflexe der hexagonalen Hg_2NBr - Modifikation scharf und deutlich zeigen; wohingegen die Röntgenaufnahmen von Thermolysenprodukten des kubischen HgNH_2Br diese Linien nur schwach und stark verbreitert ergeben. Da diese Substanzen erst bei höheren Temperaturen entstehen, zeigen die Pulverdiagramme von vornherein scharfe Linien der Hochtemperaturmodifikation, die bis etwa 360°C bestehen bleibt, während die intermediär gebildete, fehlgeordnete Tieftemperaturmodifikation zwischen 300° und 305°C explosionsartig (Überhitzungseffekt!) zerfällt.

Zur vierten Abbaustufe ($315\text{--}317^\circ\text{C}$) : Sublimationspeak, völlig analog dem rhombischen HgNH_2Br .

Zur fünften Abbaustufe ($362\text{--}367^\circ\text{C}$) : = Zweiter Wendepunkt der TGA-Kurve (360°C) : Ebenso wie beim Abbau des rhombischen HgNH_2Br beginnt bei dieser Temperatur die Zersetzung der stabileren Hg_2NBr - Modifikation unter anschließender Absublimation der Zersetzungsprodukte

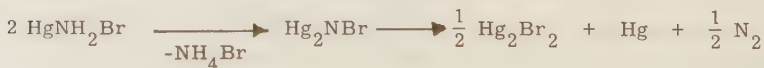
zwischen 390°C und 440°C (sechster Abbauschritt).

Es ist auffällig, daß der Zersetzungsspeak für die Hg_2NBr - Hochtemperaturmodifikation bei $362\text{-}367^{\circ}\text{C}$ beim Abbau des kubischen HgNH_2Br wesentlich besser ausgebildet ist als beim rhombischen, wo er nur als schwache Schulter auftritt. Auch diese Beobachtung bestätigt die zum dritten Abbauschritt aufgestellte Theorie, daß nämlich das kubische HgNH_2Br beim thermischen Abbau die Zwischenstufe der Hg_2NBr - Hochtemperaturmodifikation zu einem größeren Prozentsatz ausbildet als das rhombische Derivat.

Diese Hypothese wird weiterhin noch durch die Gewichts differenzen des letzten Abbauschrittes - entsprechend der völligen Zersetzung des Hg_2NBr - gestützt. Beim rhombischen HgNH_2Br sind nur 3 - 18 % der Einwaage zur Hg_2NBr - Hochtemperaturmodifikation umgewandelt worden, beim kubischen HgNH_2Br dagegen liegt die Gewichts differenz bei 19-29 % der Einwaage.

Durch die Analysen der Sinterprodukte aus den Ampullenversuchen konnte auch hier der vorgeschlagene Abbauweg gestützt werden. Beim Öffnen der Bombenrohre trat im Gegensatz zum Abbau der rhombischen Modifikation nur sehr schwacher NH_3 - Geruch auf. Diese Tatsache kann entweder auf die Zersetzung geringer Mengen rhombischen Amidobromids - als Verunreinigung der Ursubstanz vorliegend - oder durch eine teilweise, intermediäre Bildung der Imidoverbindung aus dem kubischen HgNH_2Br unter NH_3 - Abgabe zurückgeführt werden (siehe Schulter der DTA-Kurve: $255 - 257^{\circ}\text{C}$). In jedem Fall muß diese Zwischenstufe jedoch stöchiometrisch in so geringen Mengen anfallen, daß sie unterhalb der Nachweisgrenzen bleibt.

Hiermit läßt sich der thermische Abbau des kubischen HgNH_2Br zusammenfassend folgendermaßen formulieren:



4.4. Thermochemische Untersuchungen am kubischen HgND_2Br

Zum thermischen Abbau des kubischen HgND_2Br wurden die gleichen Versuche wie bei der protonierten Verbindung durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen entsprechen denjenigen für das kubische HgNH_2Br vollkommen.

4.5. Thermochemische Untersuchungen am Hg_2NHBr_2

Da das Hg_2NHBr_2 als Zwischenstufe beim Abbau des rhombischen HgNH_2Br entstanden war, sollte sein thermochemisches Verhalten zu Vergleichszwecken untersucht werden. Die Experimente wurden analog den vorangegangenen Kapiteln durchgeführt.

Abbildung 4 zeigt Thermogramm und DTA-Kurve des Hg_2NHBr_2 .

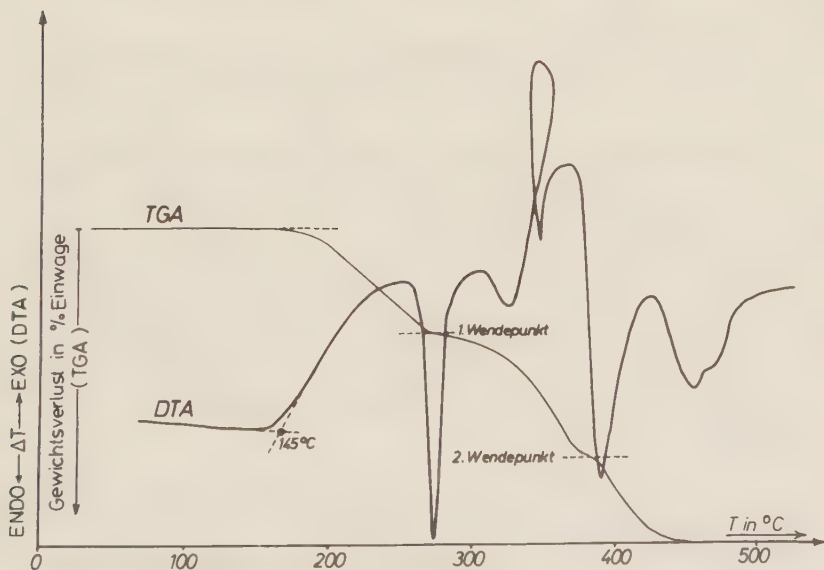


Abb. 4 : Differentialthermoanalyse und Thermogramm des Hg_2NHBr_2

Bei 145°C (extrapolierter, korrigierter Ansatzpunkt des Kurvenanstiegs) beginnt die langsame Zersetzung der Verbindung unter Abgabe von einem halben Mol HgBr_2 und Ausbildung der Imidoverbindung Hg_3NHBr (vollkommen analog dem zweiten DTA-Minimum des rhombischen HgNH_2Br bei $221\text{-}222^{\circ}\text{C}$). Da die HgBr_2 -Abspaltung in diesem Fall während eines Temperatur-Intervalls von mehr als 100°C stattfindet, kann das entstehende Quecksilberbromid langsam absublimentieren ohne Ausbildung des Schmelzpeaks ($225\text{-}230^{\circ}\text{C}$), wie er beim rhombischen HgNH_2Br auftritt, bei dessen Abbau das HgBr_2 in großer Menge schlagartig bei 220°C durch die Zersetzung der Amidoverbindung in Freiheit gesetzt wird.

Die Abspaltung von ungefähr $\frac{1}{2}$ Mol HgBr_2 wird durch die TGA bestätigt, da die Gewichts differenzen bis zum ersten Wendepunkt zwischen 30 und 33 % der Einwaage liegen (Theorie für $\frac{1}{2} \text{HgBr}_2 = 31,3\%$). Exaktere Werte sind auch hier wegen der bereits zitierten Überlagerung verschiedener Reaktionen nicht zu erhalten.

Beim ersten, stark ausgeprägten Minimum der DTA-Kurve zwischen 255° und 257°C bricht die Blattstruktur der $\infty \left[\text{Hg}_3\text{NH} \right]_{\frac{2}{2}}$ -Gruppierung zusammen, hinwiederum völlig entsprechend mit der Zersetzung der analogen Zwischenstufe beim Abbau des rhombischen HgNH_2Br zu Hg_2NBr und NH_4Br (viertes Minimum $255\text{-}257^{\circ}\text{C}$).

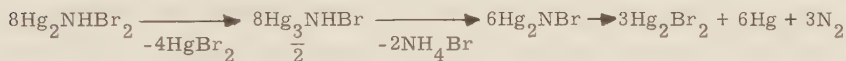
Ausgesprochen auffällig ist allerdings der weitere Verlauf der Reaktion, denn obwohl das Hg_2NHBr_2 zunächst analog dem rhombischen HgNH_2Br abgebaut wurde (wie zu erwarten war, da es als Zwischenprodukt bei diesem Abbau auftritt), entsprechen die nun folgenden vier Peaks der DTA-Kurve exakt dem Kurvenbild beim Abbau des kubischen HgNH_2Br .

Diese Tatsache läßt zwei Erklärungen zu.

Erstens: Die Struktur des kubischen HgNH_2Br muß derjenigen der Imidoverbindung sehr ähnlich sein.

Oder zweitens: Der Abbau der Hg_3NHBr - Zwischenstufe schreitet nur $\frac{3}{2}$

deswegen nicht analog der Zersetzung des rhombischen HgNH_2Br fort, wie sie begonnen hat, weil das Hg_3NHBr in beiden Fällen unter völlig verschiedenen Bedingungen und daher unter Ausbildung verschiedener Gitterordnungen entstanden ist. Da aber in beiden Fällen die gleiche Stöchiometrie vorliegt und deshalb die Zusammensetzung der Abbauprodukte nicht verändert wird, kann der thermische Abbau des Hg_2NHBr_2 unter den auch hier zu betonenden Vorbehalten analog dem Abbau des rhombischen HgNH_2Br folgendermaßen formuliert werden:



4. 6. Thermochemische Untersuchungen am hexagonalen Hg_2NBr

Abbildung 5 zeigt Thermogramm und DTA-Kurve für das "Millonbromid".

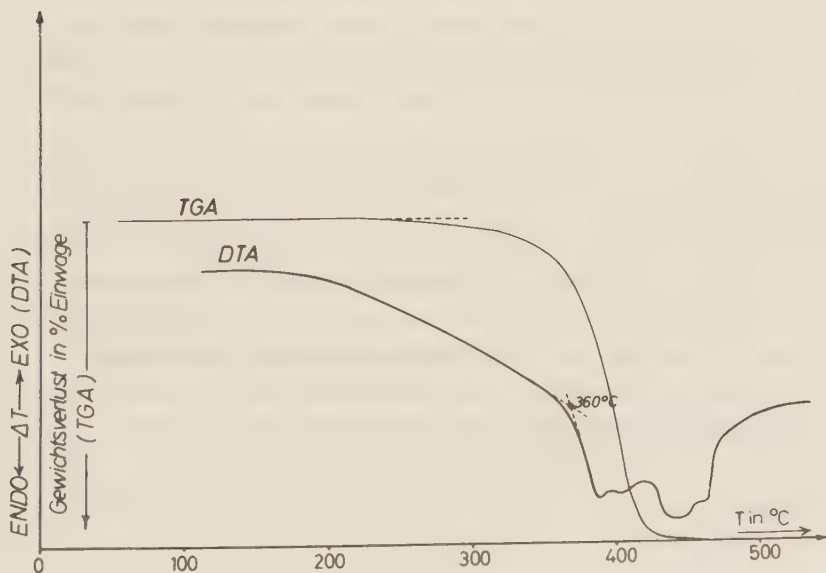


Abb. 5 : Differentialthermoanalyse und Thermogramm des hexagonalen Hg_2NBr

Die thermische Analyse des Hg_2NBr lieferte für die DTA-Kurve den Ansatzpunkt der ersten Abbaustufe bei 360°C , gefolgt von einem Minimum bei $380\text{--}385^\circ\text{C}$. Ein zweites Minimum liegt zwischen 410° und 440°C . Beide Abbauschritte sind irreversibel. Auffällig ist eine von Beginn der Reaktion anhaltende, negative Neigung der Grundlinie (base line slope).

Bei der TGA beginnt sich schon oberhalb 210°C ein langsamer Gewichtsverlust bemerkbar zu machen; bei 360°C fällt die TGA-Kurve zu vertikalem Verlauf ab und geht in einem einzigen Abbauschritt bei 440°C ins Nullplateau über.

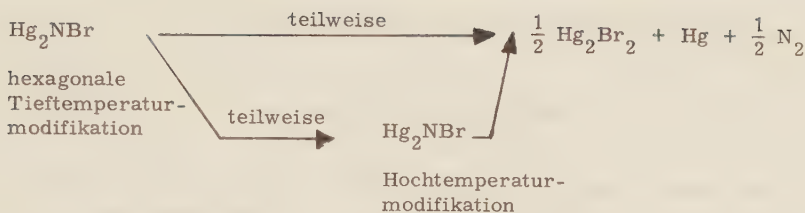
Guinieraufnahmen bestätigten bis 330°C die Existenz des hexagonalen Hg_2NBr ; zwischen 330° und 360°C wird das Röntgendiagramm der besprochenen Hg_2NBr - Hochtemperaturmodifikation beobachtet.

Mit diesen Ergebnissen läßt sich der Reaktionsablauf wie folgt interpretieren:

Bei der TGA wird bereits der Zerfall einzelner Kristallite der hexagonalen Modifikation angezeigt, so daß sich hier ein Gewichtsverlust schon bei 210°C bemerkbar macht. Die beiden in der DTA-Kurve gefundenen Abbau-schritte bei $380\text{--}385^\circ\text{C}$ und bei $410\text{--}440^\circ\text{C}$ sind nach den Ergebnissen der voranstehenden Untersuchungen an den Amido- und Imidoverbindungen der Zersetzung der hexagonalen Form und der Hochtemperaturform des Hg_2NBr zuzuordnen.

Hieraus folgt, gestützt durch die Ergebnisse der Guinieraufnahmen, daß sich die hexagonale Modifikation spätestens oberhalb 330°C langsam in die Hochtemperaturmodifikation umwandelt. Infolge der kontinuierlichen Umwandlung, die sich über ein großes Temperaturintervall hinweg erstreckt, ist daher bei der DTA kein Umwandlungspeak zu beobachten, sondern lediglich ein anhaltender Abfall der Grundlinie.

Die Ampullenversuche bestätigten die vorgeschlagene Abbaureaktion:



4.7. Zusammenfassender Überblick zu den thermochemischen Untersuchungen an den mercurierten Ammoniumbromiden

Die Thermoanalyse der mercurierten Ammoniumbromide wird zum einen bestimmt von der Flüchtigkeit der primären Zersetzungssubstanzen HgBr_2 und NH_3 , zum anderen von Redoxreaktionen zwischen diesen Produkten, d.h. formal zwischen N^{3-} und Hg^{2+} , wodurch als Sekundärprodukte Hg_2Br_2 , Hg und N_2 entstehen.

Daneben bilden sich als echte Zwischenstufen die jeweils höher mercurierten Derivate, von welchen das Hg_2NBr das thermisch stabilste darstellt und eine Hoch- sowie eine Tieftemperatur-Modifikation auszubilden scheint.

Thermisch induzierte Modifikationsänderungen bei Amido- und Imido-Verbindungen sind nicht zu beobachten; bei diesen Verbindungsklassen treten in jedem Fall Abbau- bzw. Zersetzungs-Reaktionen auf.

Wegen dieser vielfältigen und überlagerten Reaktionsmöglichkeiten sind auf thermochemischem Wege kaum Aussagen über strukturelle Zusammenhänge oder neue Darstellungsmöglichkeiten der mercurierten Ammoniumbromide zu gewinnen.

5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

5.1. Infrarotspektren des kubischen HgNH_2Br

Die für das kubische HgNH_2Br erhaltenen Absorptionsspektren im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ bestätigten die Angaben von BRODERSEN und BECHER ²³⁾ sowie I. NAKAGAWA, R.B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, T.J. LANE und J.V. QUAGLIANO ²⁴⁾.

FIR-Spektren waren nicht in brauchbarer Qualität herzustellen, was mit den gestörten strukturellen Verhältnissen (statistische Orientierung der $[-\text{HgNH}_2]_n$ -Ketten) in Verbindung gebracht werden kann. Aus diesem Grund wurde beim kubischen HgNH_2Br auch von der Aufnahme von Raman-spektren und der Durchführung einer Faktorengruppenanalyse abgesehen.

5.2. Infrarotspektrum des kubischen HgND_2Br

Da für das kubische HgND_2Br die gleichen Kriterien wie für die protonierte Verbindung gelten, wurden ausschließlich IR - Spektren im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen (Abbildung 6).

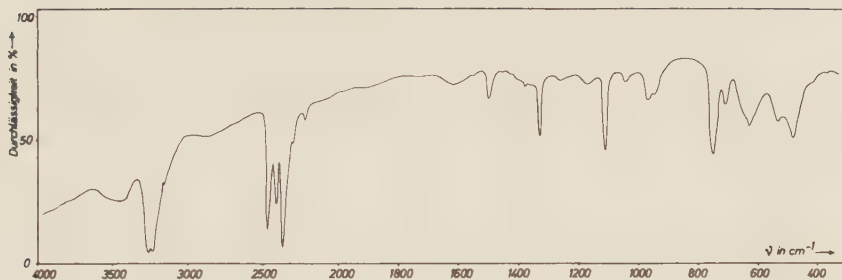


Abb. 6 : Infrarotspektrum des kubischen HgND_2Br

Das IR-Spektrum zeigt neben den reinen ND_2 - Absorptionen auch solche der NH_2 - und NDH -Gruppierung, da beim Verpressen der Substanzen mit KBr infolge geringer Feuchtigkeitsspuren stets teilweise Reprotonierung eintrat. Unter Berücksichtigung des bathochromen Verschiebungsfaktors, der bei Substitution von H durch D in der Größenordnung von $\sqrt{2}$ liegt, kann das Spektrum in Anlehnung an die Literatur^{24, 25)} zufriedenstellend interpretiert werden (Tab. 3). Da wegen der ungeordneten Orientierung der $[\text{-NH}_2\text{Hg-}]_n$ -Ketten die Symmetrie dieser Bauelemente von D_{2h} (rhombische Modifikation) nach C_1 erniedrigt wird, kann bei der kubischen Modifikation für die Zuordnung der IR - Absorptionen nur die isolierte Hg_2NH_2 - Gruppe betrachtet werden.

Tab. 3 : Zuordnung des Infrarotspektrums des HgND_2Br

Wellenzahlen/ cm^{-1}	Zuordnung	Wellenzahlen/ cm^{-1}	Zuordnung
3252 s	$\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$	1111 vs	$\delta_{\text{s}} \text{ND}_2$
3221 s	$\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$	1044 w	$\delta_{\text{s}} \text{NHD}_2$
2460 vs	νNHD	968 m	$\delta_{\text{w}} \text{NH}_2$ ^{b)}
2407 s	$\nu_{\text{as}} \text{ND}_2$	940 sh	$\delta_{\text{s}} \text{ND}_3$
2363 vs	$\nu_{\text{s}} \text{ND}_2$	749 vs	$\delta_{\text{w}} \text{ND}_2$
2209 w	$2 \delta_{\text{s}} \text{ND}_2$	709 w	ζNH_3
1496 m	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_2$	630 m	ζNH_2 ^{b)}
1328 s	$\delta_{\text{s}} \text{NHD}$	533 w	νHgN
1265 w	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_3$	482 m	ζND_2
1170 w	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_2\text{D}$		

a) Die Verhältnisse im Valenzschwingungsbereich sind komplizierter als sie auf den ersten Blick scheinen, da hier die stets vorliegenden Diamminkomplexe aller Deuterierungsstufen mit absorbieren (Auftreten von schwachen Schultern).

Da sich in der NHD-Gruppierung Proton und Deuteron bei den Valenzschwingungen außer Phase bewegen (Massenunterschied), sind ν_{as} und ν_{s} (Symmetrieeinordnung nach c_s) nicht mehr unterscheidbar. Man findet daher nur eine starke Valenzabsorptionsbande für die NHD-Gruppe bei 2460 cm^{-1} .

Grundsätzlich tritt bei Substitution von H durch D eine Bindungsverlängerung und somit zusätzlich zum Isotopeneffekt eine bathochrome Absorptionsverschiebung auf; allerdings wird in verbrückten Systemen $A - H \cdots B$ die Brücke $D \cdots B$ gegenüber der Brücke $H \cdots B$ ebenso verlängert und somit geschwächt^{25, 26)}. Im vorliegenden Fall zeigt der Quotient $\frac{\nu_{NH_2}}{\nu_{ND_2}} = 1,35$ bzw. $1,36$ eine Verringerung des bathochromen Isotopeneffektes, wodurch die für die Struktur vorgeschlagenen Wasserstoffbrücken bestätigt werden, da eine Schwächung der Brückenbindung $D \cdots Br$ zur Erhöhung der ν_{N-D} - Werte führen muß und damit zur Verkleinerung des Quotienten.

b) Die zu erwartenden δ_w^{NDH} - und die δ^{NDH} - Schwingungen konnten nicht gefunden werden. Da diese Absorptionen intensitätsschwach zu erwarten sind, ist es wahrscheinlich, daß sie von den breiten Banden unterhalb 800 cm^{-1} überlagert werden.

5.3. Schwingungsspektren des rhombischen $HgNH_2Br$

Die Infrarotspektren im Bereich von $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ bestätigten die Angaben der Literatur^{23, 24)}.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Infrarot- und Raman-Spektren im langwelligen Bereich bis 30 cm^{-1} aufgenommen (Abb. 7 und 8). Die Zuordnung der Banden (Tab. 4) wurde mit Hilfe der Literatur^{24, 27)} entnommener Werte getroffen, in der die Normalschwingungen für eine unendliche $[-HgNH_2-]_n$ -Einzelkette anhand des Urey-Bradley-Potentialfelds berechnet worden waren.

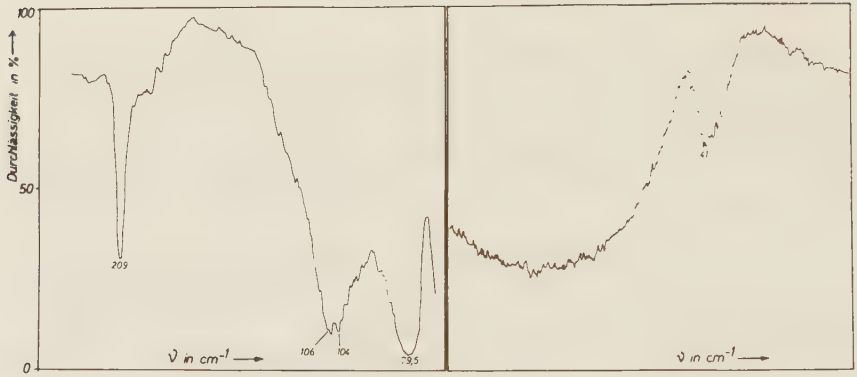


Abb. 7 : FIR - Spektrum des rhombischen HgNH_2Br

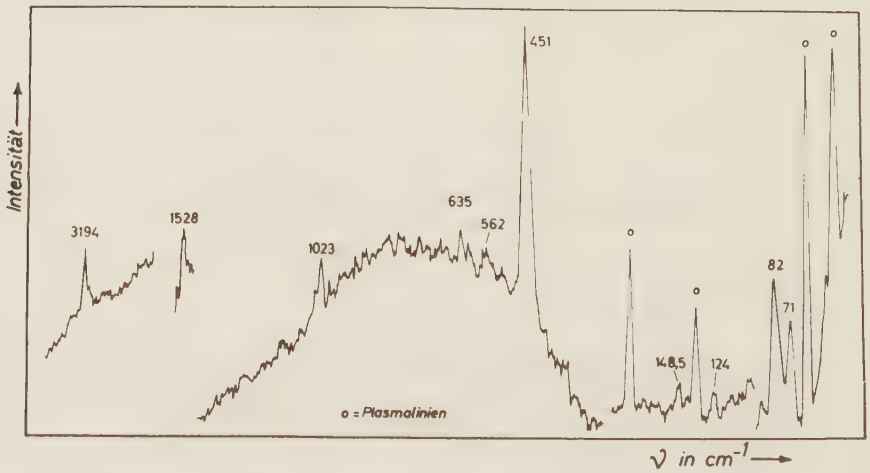


Abb. 8 : Ramanspektrum des rhombischen HgNH_2Br

Tabelle 4 : Zuordnung der Infrarot- und Raman-Frequenzen für das rhombische HgNH_2Br

Wellenzahlen in cm^{-1}				Zuordnung (D_{2h} für isolierte $[\text{-HgNH}_2\text{-}]$ Einzelkette ^{a)})
Infrarot berechnet ²⁴⁾	gefounden	Raman berechnet ²⁴⁾	gefounden	
1540	1528 s	inaktiv	-	NH_2 -bending (A_{1u}) B_{3u} ⁺)
inaktiv	-	1535	1528 m	NH_2 -bending (A_{1g}) Ag
1025	1005 m	inaktiv	-	NH_2 -wagging (B_{1u}) B_{1u}
inaktiv	-	1022	1023 m	NH_2 -wagging (B_{1g}) B_{2g}
651	647 vs	inaktiv	-	NH_2 -rocking (B_{2u}) B_{2u}
inaktiv	-	638	635 w	NH_2 -rocking (B_{2g}) B_{1g}
588	560 s	inaktiv	-	Hg-N-stretching (B_{1u}) B_{1u}
inaktiv	-	542	562 w	Hg-N-stretching (B_{1g}) B_{2g}
522	-	inaktiv	-	Hg-N-stretching (A_{1u}) ^{b)} B_{3u}
inaktiv	-	668	451 vs	chain vibration (A_{1g}) ^{c)} Ag
207	209 vs	inaktiv	-	N-Hg-N-deformation (B_{2u}) ^{d)} B_{2u}

a) Die in den Berechnungen ²⁷⁾ nicht berücksichtigten, sehr starken Banden im Infrarotspektrum bei 3200 cm^{-1} und im Ramanspektrum bei 3194 cm^{-1} entsprechen mit Sicherheit den N - H - Valenzschwingungen.

b) Die für 522 cm^{-1} berechnete Hg - N - Valenzschwingung wurde in Über-

+) In der Literatur ²⁴⁾ wurden die in Klammern angegebenen Bezeichnungen für die Symmetrierassen gewählt, zusätzlich sind die heute üblichen Symbole angeführt.

einstimmung mit anderen Arbeiten ²⁴⁾ im Gegensatz zu den Angaben von BRODERSEN ⁶⁾ im IR - Spektrum nicht gefunden. Da diese Absorptionsbande auch bei anderen Quecksilberstickstoffverbindungen ^{27, 28)} häufig nicht auftritt, kann auf eine zu geringe Dipolmomentsänderung bei der Schwingung geschlossen werden.

- c) Die starke Abweichung des gefundenen vom berechneten Wellenzahlenwert scheint in diesem Fall mit einer ungünstigen Abstimmung für den Ansatz von Valenz- und Deformationskraftkonstanten der Hg - N - Bindung zusammenhängen. Die gute Übereinstimmung zwischen kalkulierten und beobachteten Werten für die NH_2 - Absorptionen und die vergleichsweise starken Differenzen für die Hg - N - Schwingungen wurden bereits in früheren Arbeiten von D. BREITINGER und NGUYEN QUY DAO ^{29, 30)} beobachtet.

Die Zuordnung als Kettenvibration der Rasse A_g darf jedoch als gesichert angesehen werden, da Ramanuntersuchungen an Bismethylmercurioammoniumsalzen ³¹⁾ vergleichbare Werte lieferten, die durch Polarisationsmessungen bestätigt werden konnten.

- d) Die sehr intensitätsstarke Absorption bei 209 cm^{-1} läßt zusätzlich auf die Verunreinigung durch HgBr_2 schließen.

Damit konnten sämtliche berechneten Schwingungen bis zu 200 cm^{-1} zugeordnet werden.

Die infrarotinaktive NH_2 - twisting - Schwingung der Rasse B_{3g} (berechnet: 978 cm^{-1}) wurde auch im Ramanspektrum nicht gefunden.

Die NH_2 - twisting- und die N - Hg - N - deformations - Schwingung von der Rasse A_u sind sowohl Raman- als auch IR- inaktiv ²⁷⁾.

Die Absorptionen zwischen 200 cm^{-1} bis 30 cm^{-1} entsprechen den Deformations- und Gitter - Schwingungen der Bromidionen sowie den niederfrequenten Gerüstschwingungen der N - Hg - N - Kette. Für diesen Bereich sollen zunächst nur die Spektren mitgeteilt werden, da zuverlässige Aussagen nur anhand von Vergleichsaufnahmen einer isostrukturellen Reihe

$\text{HgNH}_2 \text{ X}$ (Zuordnung der Br^- - Schwingungen) sowie einer Faktorgruppenanalyse gewonnen werden können.

5.4. Infrarotspektrum des Hg_2NHBr_2

Die Ergebnisse der Infrarotspektren des Hg_2NHBr_2 zeigten Übereinstimmung mit den Angaben von BRODERSEN und BECHER ²³⁾, BRODERSEN ⁶⁾ sowie PATZAK ¹⁴⁾. FIR- und Raman- Spektren waren von unzulänglicher Qualität, was wahrscheinlich mit der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung in Zusammenhang steht. Eine Untersuchung dieser Verbindung dürfte jedoch mit stets frisch dargestellten Präparaten und verbesserten Meßmethoden, die unserem Institut z. Z. noch nicht zur Verfügung stehen, verwertbare Ergebnisse liefern.

5.5. Schwingungsspektren des hexagonalen Hg_2NBr

Da von BRODERSEN ⁶⁾ für das Bromid der Millon'schen Base nur IR-Spektren im Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ erhalten werden konnten, erscheint die Zuordnung für die beiden gefundenen Banden bei 705 cm^{-1} und 655 cm^{-1} problematisch.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher Raman- und FIR- Spektren vom Hg_2NBr aufgenommen (Abb. 9 und 10) und mit Hilfe einer Faktorgruppenanalyse (Kap. 5.6.) gesicherte Aussagen erarbeitet.

Lediglich die Zuordnung für die Deformations- und Gitter- Schwingungen der Bromidionen unterhalb 100 cm^{-1} sollte in einer weiterführenden Arbeit durch Vergleichsaufnahmen isostruktureller Hg_2N^+ - Verbindungen (Tridymit - Typ) mit anderen Anionen überprüft werden.

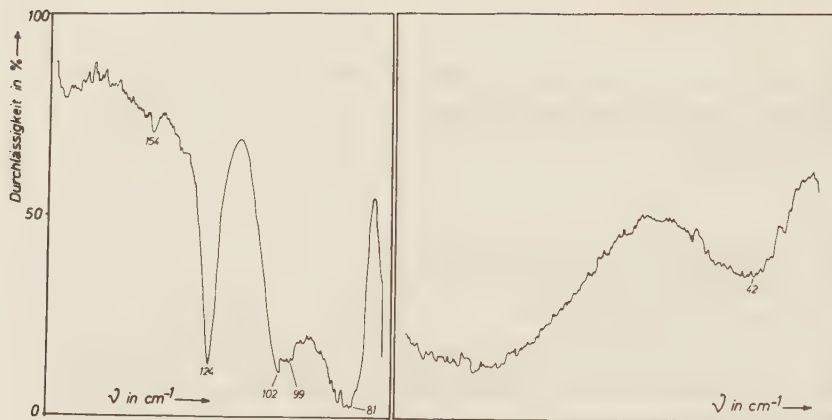
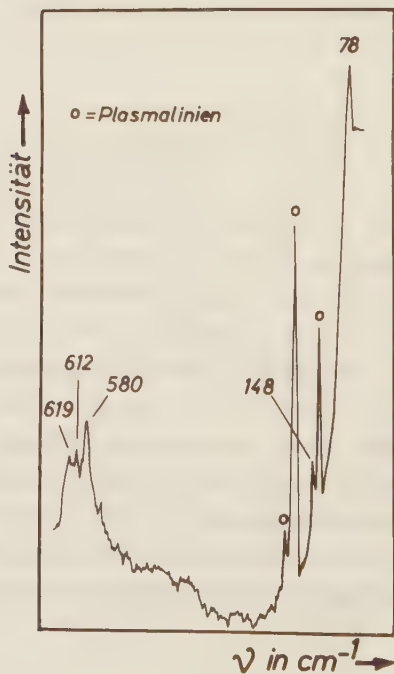


Abb. 9 : FIR-Spektrum des Hg_2NBr

Abb. 10 : Raman-Spektrum
des Hg_2NBr



5.6. Faktorgruppenanalyse für das Hg_2NBr (Tridymittyp)

Die Faktorgruppenanalyse (Tab. 5) wurde nach der Methode von BHAGAVANTAM ³²⁾ durchgeführt. Abbildung 11 zeigt eine Elementarzelle des hexagonalen Hg_2NBr .

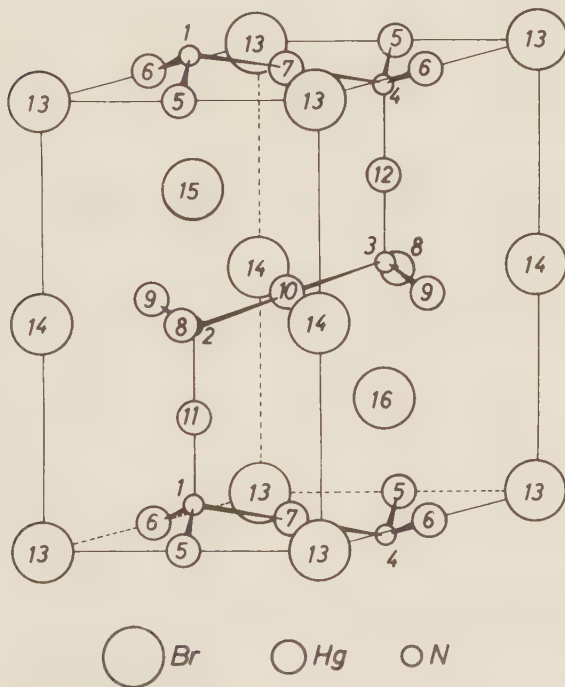


Abb. 11 : Elementarzelle des hexagonalen Hg_2NBr

Das Bromid der Millonschen Base kristallisiert im Tridymittyp in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) ^{15, 33)}.

Gitterkonstanten: $a = 6,65 \text{ \AA}$; $c = 11,19 \text{ \AA}$

Dichte: $d_{\text{pyk}} = 7,64 \text{ g/cm}^3$; $d_{\text{rö}} = 7,66 \text{ g/cm}^3$

Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle: $z = 4$

Punktlagen:

$$6 \text{ Hg I : } 6 \text{ (g) } C_{2h} \text{ (2m) } \frac{1}{2} 0 0 ; 0 \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 ; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} ; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} ; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ Hg II : } 2 \text{ (c) } D_{3h} \text{ (}\bar{6}m2\text{) } \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$$

$$4 \text{ N : } 4 \text{ (f) } C_{3v} \text{ (3m) } \frac{1}{3} \frac{2}{3} z ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{z} ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} + z ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} - z$$

$$2 \text{ Br I : } 2 \text{ (a) } D_{3d} \text{ (}\bar{3}m\text{) } 0 0 0 ; 0 0 \frac{1}{2}$$

$$2 \text{ Br II : } 2 \text{ (d) } D_{3h} \text{ (}\bar{6}m2\text{) } \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4} ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$$

Zahl der Atome in der Elementarzelle : $n = 16$

Zahl der Faktorgruppenschwingungen : $N_T = 3n-3$ (akustische Zweige) =

$$48 - 3 = 45$$

Tab. 5 : Ergebnisse der Faktorengruppenanalyse für das hexagonale
Hg₂NBr

D _{6h} ⁴	N _T	T _A	T	T _i	Auswahlregeln ³⁴⁾
A _{1g}	1			1	R
A _{1u}	1			1	ia
A _{2g}					ia
A _{2u}	6	1	2	3	IR
B _{1g}					ia
B _{1u}	4		1	3	ia
B _{2g}	3		1	2	ia
B _{2u}	1			1	ia
E _{1g}	1			1	R
E _{1u}	7	1	2	4	IR
E _{2g}	3		1	2	R
E _{2u}	5		1	4	ia
Σ : ⁺⁾	48	3	12	33	

+) Die entarteten Schwingungsrassen müssen doppelt gezählt werden,
da sie jeweils zwei Komponenten gleicher Frequenz enthalten.

Insgesamt entsprechen den nach Abzug der akustischen Zweige verbleibenden 45 Faktorgruppenschwingungen wegen partieller Entartung 30 verschiedene Frequenzen.

Diese 30 Frequenzen verteilen sich auf die Translationsbewegungen der Bromidionen mit $T = 12$ entsprechend 8 verschiedenen Frequenzen und die inneren Schwingungen des Kations $\overset{3}{\infty} \left[\text{NHg}_4 \right]_{\frac{2}{2}}^+$ mit $T_i = 33$

entsprechend 22 verschiedenen Frequenzen.

Infolge der Auswahlregeln sollten insgesamt nur 16 Frequenzen beobachtet werden.

Somit ergibt sich folgende Klassifizierung der Normalschwingungen für $\overset{3}{\infty} \left[\text{Hg}_4\text{N} \right]_{\frac{2}{2}}^+ \text{Br}^-$: Innere Schwingungen des Kations $\overset{3}{\infty} \left[\text{NHg}_4 \right]_{\frac{2}{2}}^+$:

$$\begin{aligned} \overline{\Gamma} = & 1 A_{1g} (R) + 1 A_{1u} (-) + 3 A_{2u} (IR) + 3 B_{1u} (-) + 2 B_{2g} (-) \\ & + 1 B_{2u} (-) + 1 E_{1g} (R) + 4 E_{1u} (IR) + 2 E_{2g} (R) + 4 E_{2u} (-) \end{aligned}$$

Translatorische Schwingungen der Bromidionen:

$$\overline{\Gamma} = 2 A_{2u} (IR) + 1 B_{1u} (-) + B_{2g} (-) + 2 E_{1u} (IR) + E_{2g} (R) + E_{2u} (-)$$

Akustische Zweige:

$$\overline{\Gamma} = 1 A_{2u} + 1 E_{1u}$$

In Tabelle 6 sind die Zuordnungsvorschläge zum Schwingungsspektrum des Hg_2NBr mit schematischen Angaben der Schwingungsformen zusammengestellt.

Tab. 6 : Zuordnungsvorschläge zum Schwingungsspektrum des Hg_2NBr

Wellenzahlen in cm ⁻¹		Zuordnung D _{6h} ⁴	zugehöriges Schwingungsbild
Infrarot	Raman		
I)			
705 vs } ^{a)}		$\nu + \delta$ (E _{1u})	1 → 7 ... 4 → ; 2 → 10 ... 3 →
655 s }		$\nu + \delta$ (A _{2u})	1, 2, 3, 4 $\updownarrow$ in Phase
	619 m	$\nu + \delta$ (E _{1g})	1 → 7 ← 4; 2 → 8; 3 → 8
	612 sh	$\nu + \delta$ (E _{2g})	1 → 7 ← 4; 2 → 10 ← 3
	580 m	$\nu + \delta$ (A _{1g})	2 → 11 ← 1; 3 → 12 ← 4
154 w } ^{b)}		ν_s (A _{2u})	8, 9, 10, 11 → 2; 1 ... 5, 6, 7, 11 →
II)	148 w	T (E _{2g})	←15 → ; ←16 → in Gegenphase
124 vs } ^{c)}		T (E _{1u})	←15 → ; ←16 → in Phase
102 s } ^{d)}		T (A _{2u})	15 $\updownarrow$; 16 $\updownarrow$ in Phase
99 sh }		T (A _{2u})	13 $\updownarrow$; 14 $\updownarrow$ in Phase
81 s		T (E _{1u})	←13 → ; ←14 → in Phase
III)	78 m-s	δ (E _{2g})	←11 → ; ←12 → in Gegenphase
42 s } ^{e)}		δ (E _{1u})	Ein Satz 5, 6, 7 schwingt auf eine 13 zu; der äquivalente Satz 5, 6, 7 von der entsprechenden 13 weg

Die Frequenzen der Gruppe I entsprechen Valenzschwingungen der miteinander verknüpften NHg_4 -Tetraeder. Die niederfrequente Schwingung der

Rasse A_{2u} bei 154 cm^{-1} gehört zur totalsymmetrischen Schwingung eines Einzeltetraeders; vergleichsweise liegt die totalsymmetrische Valenzschwingung im $[N(HgCH_3)_4]^+$ - Kation bei 149 cm^{-1} (31).

Die Gruppe II umfaßt die Translationsschwingungen der Bromidionen.

In Gruppe III sind die Deformationsschwingungen des Kationengerüsts enthalten.

- a) Wegen des größeren Dipolübergangsmomentes absorbiert die E-Rassenschwingung intensitätsstärker, aus Symmetriegründen höherfrequent als die entsprechende Schwingung der A-Rasse.
- b) Aus der Betrachtung des Modells ergibt sich für diese A_{2u} - Rassenschwingung nur eine geringe Dipolmomentsänderung, weswegen die Bande nur sehr intensitätsschwach beobachtet wird.
- c) Bei der Translationsschwingung der Rasse E_{1u} bewegen sich die Bromidionen 15 und 16 im Kraftfeld von zwei Stickstoff- und sechs Quecksilber-Atomen, wodurch ein großes Dipolübergangsmoment erzeugt wird. Daher erscheint die Bande bei 124 cm^{-1} sehr intensitätsstark.
- d) Für die Bromidionen existieren in der angegebenen Struktur zwei unterschiedliche Koordinationspolyeder. So sind die Bromatome 15 und 16 trigonal prismatisch von sechs Quecksilberatomen umgeben, die Bromatome 13 und 14 aber hexagonal planar. Es ergeben sich daraus drei verschiedene Hg-Br - Abstände:

$$\text{Hg (5)} - \text{Br (15)} = 3,38\text{ \AA}$$

$$\text{Hg (5)} - \text{Br (13)} = 3,33\text{ \AA}$$

$$\text{Hg (11)} - \text{Br (13)} = 3,84\text{ \AA}$$

Hieraus folgt, daß die angegebene Bewegung der Bromidionen 15 und 16 bei der A_{2u} - Rassenschwingung sich im wesentlichen aus vektoriell addierten Valenzschwingungsanteilen zusammensetzt, die der Bromidionen 13 und 14 aber aus Deformationsanteilen. Daher wurde die

Schwingung der Bromatome 15 und 16 höherfrequent zugeordnet als die der Atome 13 und 14. Beide Banden sind wegen der geringen Dipolmomentsänderung bei der ausgeführten Schwingung intensitätsschwach zu erwarten.

- e) Die Bewegung der Quecksilberatome 5, 6 und 7 stellt eine Deformationsschwingung der Rasse E_{1u} dar, die mit einer starken Dipolmomentsänderung verbunden sein muß. Die Bande wird deswegen mit großer Intensität beobachtet.
- f) Der wahrscheinlich meßtechnisch bedingte Absorptionsbauch zwischen 75 cm^{-1} bis 45 cm^{-1} scheint die nicht gefundenen, in diesem Bereich intensitätsschwach zu erwartenden drei Banden zu überlagern. Es handelt sich hierbei um folgende Schwingungen:

E_{1u} ($5, 6 \rightarrow 1 \dots 7 \rightarrow$; $9, 8 \rightarrow 2 \dots 10 \rightarrow$) Valenz-Deformations-Kombination

E_{1u} ($\leftarrow 11 \rightarrow$; $\leftarrow 12 \rightarrow$ in Phase) Deformation

A_{2u} ($5, 6, 7 \updownarrow$; $8, 9, 10 \updownarrow$ in Phase) Deformation

Zusammenfassend kann zur Faktorgruppenanalyse des hexagonalen Hg_2NBr gesagt werden, daß die Zuordnung der Absorptionen im wesentlichen als plausibel gelten kann. Vergleichsspektren analoger Verbindungen mit anderen Anionen könnten möglicherweise Auskunft über die Lage der drei nicht gefundenen Banden geben und die Zuordnung der Gitterschwingungen der Bromidionen absichern.

6. Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Neutronen- und Röntgen-
beugung

6.1. Diskussion des Strukturvorschlags von BRODERSEN ^{6,9)} für
das kubische HgNH_2Br

Der Strukturvorschlag für das kubische HgNH_2Br war von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ röntgenographisch anhand von Pulverdiagrammen erarbeitet worden. Allerdings erlaubt dieses Verfahren keine eindeutige Symmetriestimmung infolge von Koinzidenzen der Beugungsreflexe. Außerdem ist aufgrund der extrem großen Streukräfte von Hg und Br die Bestimmung der Koordinaten der leichten Atome selbst bei Einkristalluntersuchungen außergewöhnlich erschwert; im Falle von Pulverdiagrammen ist sie überhaupt unmöglich.

Daher konnten von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ nur die Atomkoordinaten von Quecksilber und Brom aus den Beugungsdiagrammen berechnet werden, während die Lage der NH_2 -Gruppe anhand von geometrischen und chemischen Plausibilitätsbetrachtungen angegeben wurde.

Diese Strukturbestimmung stand unter dem Einfluß der Überlegungen von MCGILLAVRY und BLJVOET ³⁵⁾ zur Aufklärung der "averaged structures" der Verbindungen $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.

Abbildung 12 zeigt das von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ entwickelte Strukturmodell.

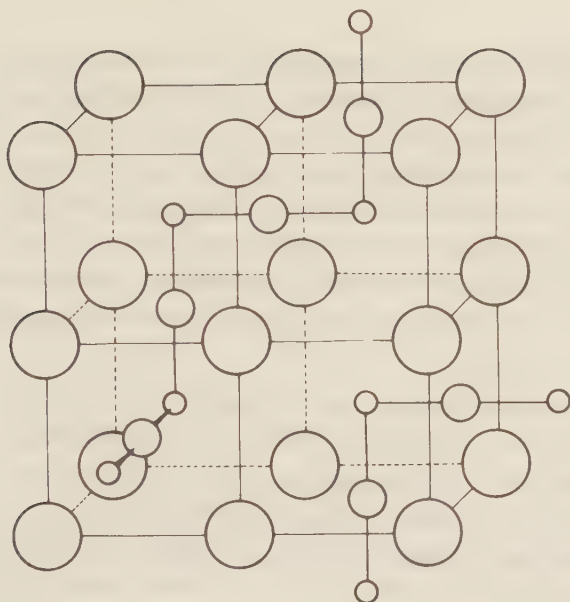


Abb. 12 : Strukturvorschlag von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾
für das kubische HgNH_2Br (4 Elementarzellen)

Lagen: Br: 0 0 0 ; NH_2 : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}$ Hg : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$;

Die angegebenen Lagen stehen in Einklang mit der Raumgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, ohne daß die volle Symmetrie dieser Raumgruppe angenommen werden kann. Die Struktur kann entweder durch eine gemeinsame, dichteste Packung von einem Bromidion mit drei nur zu $\frac{1}{3}$ besetzten Quecksilber-Plätzen und einer NH_2 - Gruppe in der Oktaederlücke (Perowskit-Analogen) oder als eine Caesiumchlorid-Anordnung von NH_2 und Br mit eingelagerten Queck-

silberatomen beschrieben werden. Besonders die letzte Anschauung führte zu Versuchen ⁹⁾, welche die Existenz von Mischkristallen zwischen NH_4Br und HgNH_2Br bewiesen.

Nach RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ erfolgt die Einlagerung des Quecksilbers in das NH_4Br -Gitter unter Ausbildung von $\left[\text{-Hg - NH}_2 \text{-} \right]_n$ -Ketten, die am Stickstoff einen Winkel von nahezu 90° bilden. Diese ungewöhnlich hohe Verzerrung für eine sp^3 -hybridisierte Anordnung bietet Ansatzpunkte zur Kritik, so daß Versuche zur Lokalisierung der leichten Atome notwendig erschienen.

Weiterhin fordert der oben beschriebene Kettenaufbau das Vorliegen einer sinnvollen, statistischen Verteilung eines Quecksilberatoms auf drei zur Verfügung stehende Lagen, um beispielsweise eine Koordination NHg_6 zu vermeiden, die mit der chemischen Erfahrung in Widerspruch steht.

Das Modell fordert, daß sich die HgNH_2 -Ketten völlig ungeordnet durch den dreidimensionalen Kristallverband ziehen. Die wahre Elementarzelle besitzt in diesem Falle die Abmessung eines gesamten Kristallites. Da jedoch nur die Lagen der Schweratome bekannt waren, konnte das Vorliegen einer geordneten Überstruktur nicht ausgeschlossen werden. Somit reicht die kleine, kubische Elementarzelle ($a = 4,339 \text{ \AA}$) zur Beschreibung des gesamten Gitteraufbaues nicht vollständig aus, da entweder zusätzliche Angaben über die chemisch sinnvolle, statistische Quecksilberverteilung gemacht werden müssen oder eine Veränderung der Elementarzellenabmessung zu erfolgen hat.

Das vorliegende Problem tritt prinzipiell bei allen Strukturbestimmungen an Substanzen auf, die Atome mit hoher Ordnungszahl neben solchen mit niedriger enthalten (Schwermetalloxide, -fluoride, -carbide usw.).

Eine historische Betrachtung derartiger Strukturbestimmungen zeigt, daß in vielen Fällen aus Pulverdaten auf das Vorliegen von relativ hochsymmetrischen, chemisch sehr plausiblen Strukturen geschlossen wurde. Erst weiterführende Untersuchungen, wie z. B. die Auswertung von Einkristalldaten oder Neutronenbeugungsdiagrammen, erlaubten die Aufklärung der

Realstruktur, die oft erheblich von den hochsymmetrischen Idealstrukturen abwich. In allen Fällen wurde hierbei eine Erniedrigung der Punktsymmetrie an den Zentren der Koordinationspolyeder beobachtet.

Eine derartige Symmetrierniedrigung führt fast immer zu einer Veränderung der Elementarzellenabmessungen. Daher mußte die erste Aufgabe dieser Arbeit die Überprüfung der angegebenen Elementarzelle sein. Da die Darstellung von Einkristallen nicht gelang, blieben Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulverproben als einziger Ausweg.

6.2. Neutronenbeugungsuntersuchungen

Die Vorteile der Neutronenbeugungsmethoden gegenüber der Röntgenbeugung basieren auf der günstigeren Relation der atomaren Streuamplituden leichter und schwerer Atome, sowie den kleineren Massenschwächungskoeffizienten für Neutronen.

Tabelle 7 zeigt die atomaren Streuamplituden f für Röntgenstrahlung, b für Neutronen und die Massenschwächungskoeffizienten M/g für Röntgenstrahlung ($\text{Cu}_{K\alpha}$) und für Neutronen.

Tab. 7 : Gegenüberstellung verschiedener Parameter für Neutronen- und Röntgenbeugung ^{12, 36)}

Atom	f in Elektronen ($\sin^2 \theta / \lambda = 0,00$) $\text{\AA}^{-1}$	$b / 10^{-12}$ cm	M/g / cm^2 / g ($\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$)	M/g / cm^2 / g ($\lambda_N = 1,08 \text{ \AA}$)
Hg	80,0	1,3	216	0,63
¹ H	1,00	-0,38	0,44	0,11
² H	- "-	0,65	- "-	0,0001
N	7,00	0,94	7,52	0,048
Br	35,00	0,67	99,6	0,029

Wie man sieht, ist der Wert M/g für Hg relativ hoch, wodurch Neutronenbeugungsuntersuchungen an Hg - haltigen Substanzen grundsätzlich nicht besonders begünstigt sind. Zwar ist die Neutronenabsorption in Quecksilber (II) - Verbindungen geringer als die entsprechende Röntgenabsorption; jedoch wird dieser Vorteil durch die geringe Flußdichte der zur Verfügung stehenden Neutronenquellen erheblich verringert.

Es ist daher notwendig, um verwertbare Diagramme (Signal-Rauschverhältnis) zu erhalten, mit großen Substanzvolumina zu arbeiten. Daraus ergeben sich große Weglängen und multiple Streueffekte für die Neutronen des Primärstrahls und der Beugungsstrahlen innerhalb der Proben. Wegen des verhältnismäßig hohen Massenschwächungskoeffizienten der Hg - Verbindungen ist daher eine starke Absorption innerhalb des Präparates nicht zu vermeiden. Weiterhin wurden die Anwendungsmöglichkeiten der Neutronenbeugung in vorliegendem Fall durch den Protonengehalt der untersuchten Verbindung eingeschränkt, da bei Vergrößerung der Proben eine Verstärkung des ohnehin hohen inkohärenten Streuanteils der H-Atome auftritt. Durch Darstellung und Vermessung der deuterierten Verbindung konnte dieser nachteilige Effekt teilweise aufgehoben werden. Das $HgND_2Br$ lieferte die gleichen Röntgenpulverdiagramme wie das $HgNH_2Br$. Auch für die Neutronenbeugungsreflexe stimmen die d - Werte für beide Substanzen überein; jedoch treten starke Intensitätsunterschiede auf.

Aus der Gegenüberstellung in Tabelle 3 und dem dazu Gesagten ergibt sich außerdem, daß die übliche Optimierung des Probenvolumens und der Probenform vor Beginn der eigentlichen Messung in diesem Fall von besonderer Bedeutung war (siehe experimenteller Teil).

Die Abbildungen 13 und 14 zeigen die Neutronenbeugungsdiagramme des kubischen $HgNH_2Br$ und der entsprechenden Deuterioverbindung.

Es sind jeweils zwei Kurven angegeben. Die beiden Plotterzeichnungen I, bei denen die üblichen Korrekturen für die statistischen Schwankungen des Untergrundes berücksichtigt wurden, verdeutlichen das außerordentlich

schlechte Streuvermögen der Hg-N - Verbindungen. Es wurde deshalb bei den Kurven II eine starke Dehnung in Richtung der Y - Achse vorgenommen, um intensitätsschwache Beugungsmaxima besser sichtbar zu machen. Die Kurven I wurden dabei zur Feststellung herangezogen, bei welchen d - Werten unter den starken Untergrundschwankungen der Kurven II echte Reflexe liegen.

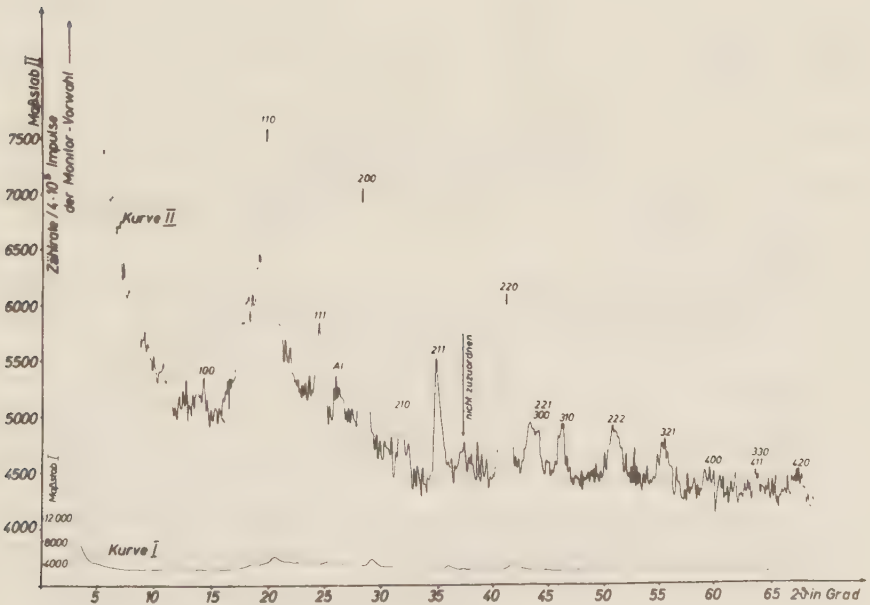


Abb. 13 : Neutronenbeugungsdiagramm des kubischen HgNH_2Br

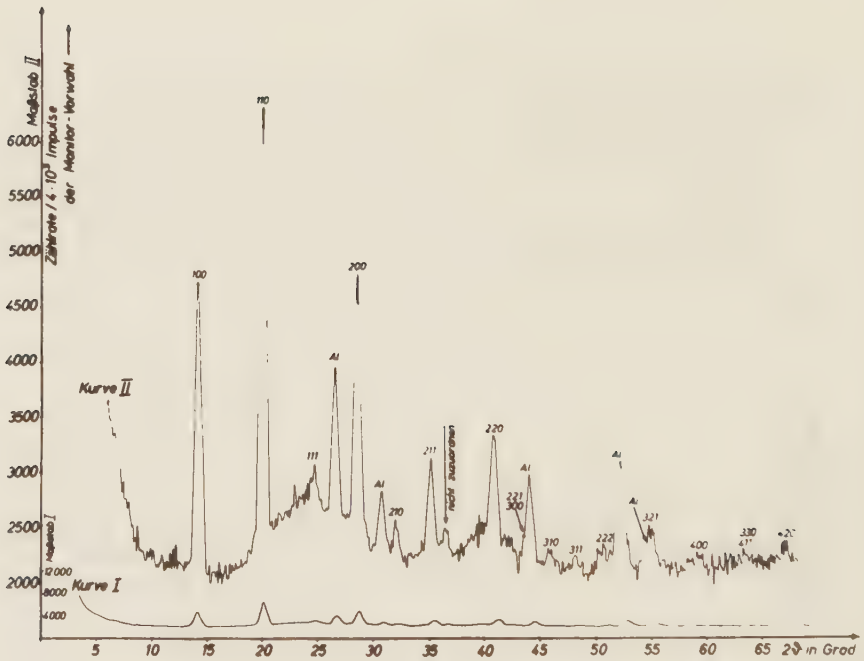


Abb. 14 : Neutronenbeugungsdiagramm des kubischen HgND_2Br

Eine Auswertung der Kurven ergab:

Erstens: Es treten mit einer Ausnahme nur Reflexionen auf, die der von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ bestimmten primitiven, kubischen Elementarzelle zuzuschreiben sind; lediglich ein einziger Reflex ($d = 1,686$), der zwar sehr schwach, aber reproduzierbar aus dem Untergrund hervortritt, ist nicht indizierbar. Er konnte auch keiner der üblichen Verunreinigungen zugeordnet werden, obgleich die Zahl der im System $\text{NH}_4\text{Br} - \text{HgBr}_2$ hierfür in Frage kommenden Substanzen sehr groß ist, so daß dieses Problem nicht mit letzter Sicherheit zu klären war.

Zweitens: Ein Vergleich mit den Röntgendiagrammen zeigt aufgrund der un-

terschiedlichen Streukräfte selbstverständlich erhebliche Intensitätsunterschiede.

Die Röntgenstrukturanalyse basiert auf der Beobachtung, daß intensitätsstarke Reflexe nur der Bedingung der F - Zentrierung ($h+k, h+l, k+l = 2n$) und intensitätsschwache der Bedingung der Innenzentrierung ($h+k+l = 2n$) genügen. Im Neutronenbeugungsdiagramm werden jedoch auch intensitätsstarke Reflexe des P - Gitters [z. B. (100), (210)] beobachtet.

Drittens: Besonders interessant sind die Intensitätsunterschiede in den Diagrammen der protonierten und der deuterierten Verbindung, da sie eine direkte Information über die Wasserstoff - und somit eine indirekte über die Stickstoff-Lagen geben. Für eine Anwendung zur Strukturdeutung sind jedoch mindestens zusätzliche Annahmen über den prinzipiellen Strukturaufbau (Trial- and Error-Methode) notwendig.

6. 3. Versuche zur Gewinnung eines verbesserten Strukturmodells

Wie bereits unter 5. 1. ausgeführt, ist der Strukturvorschlag von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ in Bezug auf die Lagen der leichten Atome unvollständig. Es wurden deshalb Versuche unternommen, entweder ein neues Modell mit geordneter Orientierung der Ketten zu entwickeln, oder aber die ursprüngliche Konzeption von RÜDORFF und BRODERSEN ^{6, 9)} mit den Erfordernissen der Symmetrie in Einklang zu bringen.

Bei der Entwicklung eines neuen Strukturvorschlags konnte zu Beginn nur auf die Daten der Röntgenpulverdiagramme zurückgegriffen werden, da die Ergebnisse der Neutronenbeugung erst verhältnismäßig spät zur Verfügung standen. Die hohe Punktsymmetrie $m\bar{3}m$ für die Stickstofflagen stellte dabei den Hauptansatzpunkt für Verbesserungsversuche am vorliegenden Strukturvorschlag dar.

Erstens: Da in der Raumgruppe $Pm3m$ nur zwei einzählige Punktlagen jeweils mit der Punktsymmetrie $m3m$ vorhanden sind, können nur durch Vergrößerung der Zelle unter Beibehaltung der Raumgruppe Lagen mit niedriger Punktsymmetrie für den Stickstoff erhalten werden. Beispielsweise wird bei einer Verdoppelung der Gitterkonstanten der achtfache Zellinhalt erreicht, so daß der Stickstoff die achtzählige Lage mit der Punktsymmetrie $3m$ erhält.

Die Röntgenpulverdiagramme würden unter der Annahme spezieller Parameter für die Schweratome eine solche Verdoppelung gestatten; jedoch müßten im Neutronenbeugungsdiagramm zusätzliche Reflexe auftreten.

Zweitens: Ebenso wurden Versuche unternommen, durch Verringerung der Symmetrie des Kristallsystems die Punktsymmetrie am Stickstoff zu erniedrigen, z. B. durch Transformation der kubischen Elementarzelle ($Pm3m$) in eine trigonale ($P3m1$ bzw. $P\bar{3}m1$).

Es konnten theoretisch sinnvolle Modelle unter den Symmetriebedingungen dieser Raumgruppen entwickelt werden, die ebenfalls Zusatzreflexe in den Neutronenbeugungsdiagrammen erforderten.

Nachdem die in Kap. 5. 2. beschriebenen Ergebnisse der Neutronenbeugung vorlagen, stand fest, daß kein befriedigender, neuer Strukturvorschlag mit geordneter Kettenverteilung entwickelt werden konnte, da die erforderlichen Zusatzreflexe nicht auftraten. Es wurde deshalb geschlossen, daß die ursprüngliche Konzeption ⁹⁾ im Prinzip als richtig angenommen werden kann. Ausgehend von dem Strukturmodell mit ungeordneter Verteilung der Ketten wurde daher nach Möglichkeiten zur Gewinnung von kristallographisch und chemisch sinnvollen Lagen für die leichten Atome gesucht. Hierbei wurde von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

Erstens: Die Hg_2NH_2 - Gruppe besitzt die Punktsymmetrie C_{2v}

am Stickstoff. Diese Annahme ist notwendig, um die Zahl der zu verändernden Parameter im Hinblick auf die wenigen Beugungsreflexe möglichst gering zu halten.

Zweitens: Die leichten Atome sind ebenso wie die Quecksilberatome statistisch auf Lagen der Raumgruppe $Pm3m$ verteilt, was sinnvoll erscheint wegen der Existenz von Mischkristallen zwischen $HgNH_2Br$ und dem in der Raumgruppe $Pm3m$ kristallisierenden NH_4Br .

Drittens: Für die Atomabstände und Bindungswinkel wurde auf gesichert scheinende Angaben der Literatur ^{8,36)} über vergleichbare Verbindungen zurückgegriffen.

Unter der Voraussetzung, daß $1 Br + \frac{1}{3} Hg$ die Punktlagen 000 bzw. $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ einnehmen, muß der Stickstoff die 12-zählige Lage $^+ \left[u u \frac{1}{2} ; u \bar{u} \frac{1}{2} ; \right]$ und der Wasserstoff die 24-zählige Lage $^+ \left[x x z ; x \bar{x} z ; x x \bar{z} ; x \bar{x} \bar{z} ; \right]$ jeweils zu $\frac{1}{12}$ statistisch besetzen. Die Werte der Parameter konnten unter den oben genannten Voraussetzungen abgeschätzt werden. Da die Position der Quecksilberatome festliegt, ist der Hg - N - Abstand und der Bindungswinkel am Stickstoff lediglich eine Funktion von u (Tab. 8).

Tab. 8 : Abhängigkeit des Hg-N- Abstandes und des Bindungswinkels Hg-N-Hg von u

u	$d_{N-Hg} \text{ \AA}$	$\angle Hg-N-Hg$ Grad
0,5	$(\frac{a}{2} =) 2,17$	90
0,493	2,14	92,2
0,486	2,11	93,1
0,479	2,08	93,8
0,472	2,05	94,4
0,428	1,88	109 (Tetraederwinkel)

Da die Parameter x und z Funktionen von u , dem N - H - Abstand und dem Bindungswinkel H - N - H sind, bereitet ihre Abschätzung größere Schwierigkeiten. Unter Annahme des idealen Tetraederwinkels für H - N - H und einem N - H - Abstand von $1,03 \text{ \AA}$ ³⁶⁾ ergibt sich als Richtwert für $z \approx 0,30$. Unter Verwendung der verschiedenen $^d\text{N-Hg}$ - Werte aus Tabelle 8 können damit die entsprechenden x - Werte abgeschätzt werden.

Mit den auf diesem Wege erhaltenen Parametern wurden die Intensitäten der Neutronenbeugungsdiagramme von HgNH_2Br und HgND_2Br berechnet und mit den Meßwerten verglichen, wobei für bestimmte Modelle befriedigende Übereinstimmung erzielt wurde.

Für eine exakte Bestimmung der Atomabstände und Bindungswinkel müßte eine Verfeinerung der Parameter durch Angleichung der berechneten an die beobachteten Intensitäten z. B. mit Hilfe eines least squares - Verfahrens durchgeführt werden.

Aus experimentellen Gründen konnten Meßwerte jedoch nur im Glanzwinkelbereich von $\vartheta = 5^\circ$ bis $\vartheta = 35^\circ$ registriert werden. Damit wurden im Zusammenhang mit der kleinen Gitterkonstanten ($a \approx 4,339 \text{ \AA}$) und der zur Verfügung stehenden Wellenlänge der Neutronenstrahlung ($\lambda_{\text{N}} = 1,07 \text{ \AA}$) nur Reflexionen niederer Beugungsordnung ($h=2$) in zur Intensitätsbestimmung geeignetem Maßstab erhalten. Diese Meßwerte sind jedoch gegenüber Parameteränderungen so unempfindlich, daß keine zuverlässigen Informationen gewonnen werden können, die eine exakte Lagebestimmung der leichten Atome erlauben.

Dennoch bewirkt eine Veränderung der Parameter aus der ursprünglich vorgeschlagenen Struktur ⁹⁾ genügend große Intensitätsabweichungen, um die abgeschätzten Lagen der leichten Atome in erster Näherung befriedigend mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang bringen zu können.

Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten ist in Tabelle 9 unter Angabe der gewählten Positionen aufgeführt.

Tab. 9 :

Berechnete und gefundene Intensitäten für die Neutronenbeugungsdiagramme
des kubischen HgND_2Br und HgNH_2Br

Punktlagen: Br: 0 0 0; $\frac{3}{3}\text{Hg}$: $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$; $\frac{12}{12}\text{N}$: $\frac{1}{2} \left[u \frac{1}{2}; u \bar{u} \frac{1}{2} \right]$ mit $u = 0,49$

$\frac{48}{24}\text{H}$: $\frac{1}{2} \left[x x z; x \bar{x} z; x x \bar{z}; x \bar{x} \bar{z} \right]$ mit $x = 0,61; z = 0,29$

hkl	I_D ber.	I_D gef.	I_H ber.	I_H gef.
100	85	st.	0,2	s. schw.
110	100	s. st.	34	st.
111	12	schw.	29	m.
200	72	st.	100	s. st.
210	8	s. schw.	21	m.
211	25	m.	46	st.
220	79	st.	98	s. st.
300/221	7	s. schw.	17	schw.
310	9	s. schw.	30	m.
311	26	schw.	13	0
222	48	m.	46	m.
320	8	0	5	0
321	38	m.	22	schw.
400	14	schw.	23	schw.

Es zeigt sich also eine bessere Übereinstimmung von gefundenen und berechneten Intensitäten, wenn der Stickstoff aus der Lage $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ so verschoben wird, daß eine leichte Aufweitung des 90° - Winkels auftritt. Damit erfolgt eine Annäherung an den Tetraederwinkel, der jedoch als Idealwert nie erreicht werden kann, da hierzu ein extrem kurzer Hg-N - Abstand von $1,88 \text{ \AA}$ vor-

liegen müßte (siehe Tabelle 8). Die Verschiebung des Stickstoffs aus der Lage $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ hat weiterhin zur Folge, daß auch Abweichungen vom idealen 180° - Winkel für die N-Hg-N - Bindung auftreten können. Je nach der Orientierung der Kette sind drei verschiedene N-Hg-N - Winkel möglich (vgl. Abbildung 12).

Fall 1 : Betrachtet man zwei übereinanderliegende Elementarwürfel, so kann die Kette von einem Quecksilberatom ausgehen, das die rechte Seitenfläche der oberen Elementarzelle zentriert, über den fast innen-zentriert gelegenen Stickstoff und über ein Quecksilber verlaufen, das die Trennfläche der beiden Zellen zentriert, weiter zum Stickstoffatom der darunter liegenden Elementarzelle, und von dort zum Quecksilberatom, das die linke Seitenfläche der unteren Elementarzelle zentriert. In diesem Fall resultiert der ideale 180° - Winkel für die N-Hg-N - Bindung.

Fall 2 : Die Kette verläuft in der oberen Elementarzelle analog dem ersten Beispiel, winkelt sich aber am Stickstoffatom des unteren Würfels genau entgegengesetzt zu einem Quecksilberatom, das die rechte Seitenfläche der unteren Zelle zentriert, also in Richtung auf einen Ringschluß hin. In diesem Fall resultiert die größte Abweichung vom Idealwinkel. Es ist rein statistisch möglich, daß diese Orientierung hin und wieder auftritt. Wegen der starken Winkelverzerrung ist jedoch kaum anzunehmen, daß diese Art der Knickung direkt viermal hintereinander erfolgt, so daß Hg-N-Achtringe entstünden, die vier Elementarwürfel ringförmig durchzögen.

Fall 3 : Im oberen Elementarwürfel verläuft die Kette wie in den ersten beiden Beispielen. Am Stickstoffatom des unteren Würfels knickt sie jedoch zu einem Quecksilberatom ab, das entweder die vordere oder die hintere Würfelfläche zentriert, wodurch in beiden Fällen der gleiche N-Hg-N - Winkel gebildet wird, der zwischen den Extremwerten der beiden ersten Möglichkeiten liegt.

Selbstverständlich darf bei diesem Modell die Bodenfläche des unteren Würfels nicht durch Quecksilber besetzt werden, da in diesem Fall die zwangsläufige Winkelung am Stickstoff entfielen und außerdem das Prinzip der chemisch sinnvollen Statistik verletzt würde.

Mit Hilfe der Parameter aus Tabelle 9 lassen sich unter Berücksichtigung der dargestellten Überlegungen Atomabstände und Bindungswinkel somit in erster Näherung berechnen (Tab. 10).

Tab. 10 : Atomabstände und Bindungswinkel für das kubische HgNH_2Br (bzw. HgND_2Br)

Hg-N - Abstand	:	2,1 Å	
N-H - Abstand	:	1,2 Å	
H-N-H - Winkel	:	102°	
Hg-N-Hg-Winkel	:	93°	
N-Hg-N - Winkel	:	180°	(Fall 1)
	:	178°	(Fall 3)
	:	177°	(Fall 2)

6.4. Zusammenfassung der Neutronenbeugungsergebnisse

Das von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ vorgeschlagene Strukturmodell konnte in weitem Umfang bestätigt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß bei Annahme einer chemisch sinnvollen, statistischen Verteilung von Stickstoff und Wasserstoff auf Punktlagen der Raumgruppe Pm3m eine befriedigende Übereinstimmung von berechneten und gefundenen Intensitäten der Neutronenbeugungsdiagramme erzielt wird.

Es muß dabei gegenüber der Idealstruktur ⁹⁾ eine geringfügige Aufweitung

des Hg - N - Hg - Winkels von 90° auf 93° in Richtung zum Tetraederwinkel auftreten; der ideale N - Hg - N - Winkel von 180° kann dabei je nach der Kettenorientierung bis auf 177° verringert werden.

Das bereits schwingungsspektroskopisch beobachtete Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen $\text{Br} \cdots \text{H-N}$ konnte bestätigt werden. So verlängert sich z. B. der Mittelwert der N-H - Abstände von $1,03 \text{ \AA}$ in anderen Ammoniumverbindungen auf $1,2 \text{ \AA}$, und der ideale Tetraederwinkel H-N-H wird auf 102° verringert.

Diese Ergebnisse deuten - besonders wenn man die Hg-N - Ketten betrachtet, die innerhalb einer Ebene liegen - auf einen prinzipiell ähnlichen, strukturellen Aufbau hin, wie er im rhombischen HgNH_2Br vorliegt, in dem die idealen Bindungswinkel von 180° für die N-Hg-N - Bindung und 109° für die Hg-N-Hg - Bindung gegeben sind.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen beiden Modifikationen beruht daher vor allem darauf, daß bei der kubischen Verbindung eine vollkommen statistisch erfolgende Winkelung der Hg-N - Ketten aus einer Ebene heraus auftreten kann, wodurch eine geringfügige Verzerrung der Bindungswinkel bewirkt wird.

Von RÜDORFF und BRODERSEN⁹⁾ war die Struktur chemisch durch die Darstellung von Mischkristallen zwischen NH_4Br und HgNH_2Br , röntgenographisch durch die Berechnung der Quecksilber- und Bromlagen bewiesen worden.

In der vorliegenden Arbeit konnte der Strukturvorschlag bestätigt und verfeinert werden:

Bestätigt durch einen weiteren chemischen Beweis, nämlich durch die genau ausgearbeiteten Darstellungsbedingungen, die eine Gleichgewichtseinstellung unter allen Umständen vermeiden (turbulentes Rühren, kurze Berührzeit des entstandenen Niederschlages mit der Lösung), wodurch eine relativ ungeordnete Phase "eingefroren" wird, verfeinert durch Neutronenbeugungsuntersuchungen, welche die Bestimmung der Lagen der leichten Atome zumindest in erster Näherung ermöglichen.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Darstellung der Präparate

7.1.1. HgNH₂Br kubisch

In einem 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer (kein Magnetrührer!) werden 400 ml genau 0,082 n Ammoniaklösung bei Raumtemperatur so stark gerührt, daß in der Mitte der Flüssigkeit ein Hohlraum bis zum Boden des Kolbens entsteht. Es soll eine KPG - Welle mit breitem Rührblatt verwendet werden, um turbulenter Durchmischung zu erreichen. Aus dem Tropftrichter gibt man in einem Guß eine Lösung von 2,75 g HgBr₂ in 15 ml Methylalkohol zu und rührt 10 Minuten so kräftig weiter, daß die Lösung schaumig geschlagen wird. Der anfänglich gelbe, flockige Niederschlag verfärbt sich dabei grünlich-weiß und wird sehr fein und schlecht filtrierbar. Man wartet höchstens 2 Minuten, bis sich der Niederschlag gesetzt hat, dekantiert die überstehende Flüssigkeit und filtriert schnell auf einer Nutsche mit Normalfilter ab.

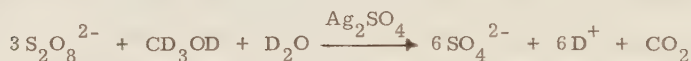
Die Größe des Büchnertrichters muß so gewählt werden, daß die gesamte zu filtrierende Substanz auf einmal eingegossen werden kann, da in jedem Fall längere Berührzeiten des Niederschlags mit dem Lösungsmittel vermieden werden müssen. Ohne jedes Waschen wird der scharf abgesaugte Niederschlag bei 100°C getrocknet.

Zusatzangabe: Falls größere Substanzmengen benötigt werden, sollten diese durch wiederholte Ansätze und nicht durch Vervielfachung der hier angegebenen Ansatzmenge dargestellt werden. Schon eine Verdopplung des hier beschriebenen Ansatzes führt immer zu rhombischer Verunreinigung, da offensichtlich die Vermischung nicht mehr heftig genug durchgeführt werden kann und zu lange Berührzeiten des Niederschlages mit der Lösung beim Dekantieren und Filtrieren resultieren.

7.1.2. HgND₂Br kubisch

Darstellung: Man erhält das kubische HgND₂Br, wenn man wie bei der Darstellung des kubischen HgNH₂Br verfährt, jedoch 400 ml 0,082 n ND₃ in D₂O verwendet und das HgBr₂ in 15 ml CD₃OD löst. Um Austauschreaktionen durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, sollte unter N₂ gearbeitet werden.

Rückgewinnung des D₂O: Die Rückgewinnung des D₂O erfolgt am besten durch Oxidation des CD₃OD mit Na₂S₂O₈ und Ag₂SO₄ als Katalysator:



Zur Oxidation von 15 g CD₃OD (~ 0,42 Mol) wird zum D₂O-CD₃OD - Gemisch unter N₂ in einem 1 l - Zweihalskolben mit Rückflußkühler löffelweise unter Rühren 430 g Na₂S₂O₈ (~ 1,8 Mol $\hat{=}$ 1 $\frac{1}{2}$ facher Überschuß an Oxidationsmittel) gegeben und anschließend mit 15 g Ag₂SO₄ versetzt. Man erhitzt 12 Stunden unter Rückflußkühlung in N₂ - Atmosphäre und destilliert anschließend über eine Kolonne.

Reinheitsprüfung des D₂O: Die Reinheitsprüfung des erhaltenen D₂O wurde an einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard, Modell 5750, durchgeführt.

Zwei Lösungen von 1 ‰ und 0,1 ‰ CD₃OD in D₂O wurden zur Eichung verwendet:

2 Gastrennsäulen 1,5 m Länge, 3 mm Durchmesser

Füllmaterial: Chromosorb 101, 120-140 mesh

25 ml N₂ /min

Temperaturprogramm: 3 min 80°C, dann 4°C /min $\longrightarrow$ 125°C

Einspritzblock 200°C, Detektor 270°C

Empfindlichkeit 1×10^3 (HP 5750)

Probenmenge 0,7 μ l

7.1.3. HgNH₂Br rhombisch

Die Darstellung der rhombischen Modifikation des HgNH₂Br gelingt, wenn man wie bei der Darstellung des kubischen HgNH₂Br verfährt, jedoch 400 ml einer 8 n Ammoniaklösung vorlegt und 20 Minuten rührt bis der ursprünglich gelbe Niederschlag weiß geworden ist. Hier kann im offenen Gefäß und mit Magnetrührer gearbeitet, langsam dekantiert und filtriert werden, wodurch die Ausbeuten gegenüber der Darstellung der kubischen Modifikation erhöht werden.

Die gefundenen Analysenwerte deuten auf eine Verunreinigung durch HgBr₂ hin, die wahrscheinlich zur Stabilisierung der rhombischen Modifikation führt.

7.1.4. Hg₂NHBr₂ hexagonal

Man versetzt 400 ml einer 0,033 n Ammoniaklösung, die gleichzeitig noch 0,02 n an NH₄Br ist, schnell mit einer Lösung von 2,75 g HgBr₂ in 15 ml CH₃OH, rührt die Suspension mit normaler Geschwindigkeit 3 Stunden lang unter Lichtabschluß im verschlossenen Kolben, dekantiert, filtriert, wäscht einmal mit wenig Wasser und trocknet bei 110°C.

7.1.5. Hg₂NBr hexagonal

Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von BRODERSEN ⁶⁾.

7.2. Analysen der dargestellten Präparate und deren thermischer Abbauprodukte

7.2.1. Überprüfung verschiedener analytischer Verfahren zur Bestimmung von Hg und Br in mercurierten Ammoniumbromiden

Bei der Analytik der mercurierten Ammoniumbromide traten drei wesentliche Schwierigkeiten auf.

Erstens: Die Schwerlöslichkeit der zu bestimmenden Substanzen.

Zweitens: Die Flüchtigkeit der entstehenden Produkte (HgBr_2 , Hg) bei Aufschlüssen.

Drittens: Die Bestimmung von Bromid neben Quecksilber.

Die Amidverbindungen lösen sich gut in $2n \text{ HNO}_3$ oder $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$, wodurch für Hg exakte Analysenwerte erhalten werden konnten - entweder durch Fällung als Quecksilbersulfid oder Bestimmung durch Komplexierung mit Titriplex III und Rücktitration des T_{III} -Überschusses mit Zinksulfat.

Bromidwerte durch potentiometrische Titration mit AgNO_3 sind aus diesen Lösungen nicht zu erhalten, da Br^- in Gegenwart von Hg^{2+} nicht als AgBr zu bestimmen ist ³⁷⁾.

Das Lösen der Imidverbindungen in Säuren ist bereits schwieriger, und die hochgetemperten Abbauprodukte der Thermoanalyse sowie das "Millonbromid" waren selbst nach stundenlangem Kochen mit konzentrierter HNO_3 nicht in Lösung zu bringen. Es war allerdings auffällig, daß sich diese Substanzen in verdünnter $2n \text{ HNO}_3$ besser lösten als in konzentrierter Salpetersäure.

Wurzschmitt - Aufschlüsse zur Bestimmung des Quecksilbers führten zu unbefriedigenden Ergebnissen, da stets Amalgamierung mit dem Bombenrohrmetall eintrat und zu niedrige Hg-Werte resultierten.

Der von BRODERSEN ³⁸⁾ empfohlene Carius-Aufschluß, bei dem die zu untersuchende Substanz mit festem AgNO_3 und wenig konzentrierter HNO_3 zwei Stunden bei 250°C im Bombenrohr erhitzt und anschließend das entstandene AgBr ausgewogen wird, lieferte ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die erhaltenen Bromidwerte lagen stets wesentlich zu hoch, da die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Br^- neben Hg^{2+} durch Fällung als AgBr - bei so hohen Konzentrationen wie sie der Carius - Aufschluß fordert - selbstverständlich in verstärktem Maße auftreten.

Die von SCHÄFER und DOHMANN ³⁹⁾ zur Analyse von Niobhalogeniden entwickelte H - Rohrmethode lieferte stark schwankende, aber stets zu niedrige Bromidwerte, wahrscheinlich infolge unübersichtlicher Redoxvorgänge.

7.2.2. Reduktiver Aufschluß der merkurierten Ammoniumbromide

Da alle oben besprochenen Analysenmethoden bestenfalls zur Hg - Bestimmung angewendet werden konnten, aber niemals exakte Bestimmungen von Hg und Br in einem Analysengang erlaubten, wurde versucht, die Verbindungen reduktiv aufzuschließen.

Hierzu wurde eine Einwaage von 150 mg Substanz in einem 50 ml - Kölbchen mit 15 ml 10%igem H_2O_2 in 2n NaOH versetzt und in einem Heizpilz 10 Minuten unter Rückfluß (!) gekocht. Dabei ließen sich sämtliche untersuchten Substanzen unter Abscheidung von metallischem Hg vollständig aufschließen. Mit 2n H_2SO_4 wurde anschließend bis $p_{\text{H}} = 2$ angesäuert und das restliche H_2O_2 verkocht. Der Rückflußkühler wurde gut durchgespült, der Inhalt des Kölbchens durch eine G4 - Fritte filtriert (kein Papierfilter!) und im Filtrat Bromid potentiographisch mit 0,1n AgNO_3 - Lösung bestimmt. Benutzt wurde ein Metrohm Potentiograph E 336. Das metallische Quecksilber wurde mit konzentrierter HNO_3 aus dem Glasfiltertiegel gelöst und komplexometrisch ⁴⁰⁾ analysiert.

Dieses in der vorliegenden Arbeit neu entwickelte, analytische Verfahren ist verhältnismäßig einfach durchzuführen und von hoher Zuverlässigkeit. Es konnte durch Blindproben mit Reinsubstanzen gezeigt werden, daß die Fehlerspanne für die Hg - Werte bei $\pm 0,5\%$ und für die Br - Werte bei $\pm 0,3\%$ liegt.

7. 2. 3. Bestimmung des Stickstoffs

Stickstoff wurde nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse gasvolumetrisch bestimmt.

7.2.4. Zusammenfassung der Analysenergebnisse

Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tab. 11 :

Formel der Verbindung	Darstellung, siehe unter:	Berechnete Werte			Gefundene Werte		
		% Hg	% Br	% N	% Hg	% Br	% N
HgNH ₂ Br (kub)	Tab. 1, Nr. 1	67,65	26,95	4,72	67,7	26,9	4,73
"	Tab. 1, Nr. 6	"	"	"	67,6	26,9	4,65
"	Tab. 1, Nr. 7	"	"	"	67,6	26,9	4,82
HgNH ₂ Br (rho.)	Tab. 1, Nr. 13 ^{a)}	"	"	"	66,3	28,7	4,28
"	Tab. 1, Nr. 14	"	"	"	66,5	28,7	4,90
"	Tab. 1, Nr. 15	"	"	"	66,4	28,8	4,41
"	Tab. 1, Nr. 16	"	"	"	66,2	28,7	3,53
HgND ₂ Br (kub)	Kap. 7. 1. 2.	67,18	26,77	4,69	67,0	26,5	4,24
Hg ₂ NHBr ₂	Kap. 7. 1. 4.	69,65	27,75	2,43	69,3	27,7	2,21
Hg ₂ NBr	Kap. 7. 1. 5.	81,03	16,14	2,83	80,7	16,6	2,43
Hg ₂ NHBr ₂	Therm. Abbau, Kap. 4. 2. 5.	69,65	27,75	2,43	69,7	27,8	2,35
Hg ₃ NHBr 2	Therm. Abbau, Kap. 4. 2. 5.	76,02	20,19	3,54	b) 75,0	21,5	3,92
Hg ₉ N ₄ Br ₆	Therm. Abbau, Kap. 4. 2. 5.	77,11	20,49	2,39			
Hg ₂ NBr	Therm. Abbau, Kap. 4. 2. 5.	81,03	16,14	2,83	82,0	17,4	2,67

a) Die Analysenwerte des rhombischen HgNH₂Br deuten auf eine Verunreinigung durch ca. 3 Mol% HgBr₂ hin.

b) Die Röntgendiagramme der thermischen Zersetzungsprodukte zeigen sowohl die Reflexe des postulierten Hg₃NHBr als auch die des Hg₉N₄Br₆ = 4 Hg₂NBr · HgBr₂. Wegen der beinahe gleichen Stöchiometrie der beiden Verbindungen ist aber auf analytischem Weg keine Unterscheidung möglich.

7.3. Differentialthermoanalysen (DTA) und thermogravimetrische Analysen (TGA)

7.3.1. DTA

Die differentialthermoanalytischen Messungen wurden an einem "Differential Thermal Analyser 900" der Firma Dupont durchgeführt. Zur Untersuchung dienten offene Glaskapillaren, die bei Mikroanalysen mit 8 - 10 mg und bei Makroanalysen mit 80 - 100 mg Substanz beschickt wurden. Als Referenzsubstanz wurde Glaspulver verwendet. Untersucht wurde der Temperaturbereich zwischen 20°C und 500°C. Reproduzierbare Ergebnisse wurden bei Aufheizraten zwischen 10 und 15°C pro Minute erzielt.

7.3.2. TGA

Für diese Untersuchungen wurde ein "Thermogravimetric Analyser 950" der Firma Dupont verwendet. 60-80 mg der Probensubstanz wurden dazu in ein Aluminiumschiffchen eingebracht, und ein bewegliches Platin-Rhodium-Thermoelement so angeordnet, daß es sich genau über der Oberfläche des zu untersuchenden Produktes befand. Zum Abtransport der sublimierenden Substanzen mußte im N₂-Strom gearbeitet werden. Als Blasen-zähler wurde eine Waschflasche mit Paraffinöl zwischengeschaltet und die Durchflußgeschwindigkeit auf ca. 2 Blasen pro Sekunde eingestellt. Die Eichung der Waage erfolgte über ein 50 mg Standardgewicht. Der größte Teil der Einwaage und das Gewicht des Aluminiumschiffes wurden zur exakten Bestimmung kleiner Gewichts differenzen mit dem zuvor geeichten "Suppression-System" unterdrückt. Bei Aufheizraten von 10°C pro Minute konnten gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

7.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

7.4.1. Aufnahme der Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden an einem Perkin-Elmer-Spektrometer 621 im Bereich von $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Für den Bereich von $4000 - 350 \text{ cm}^{-1}$ wurden KBr-Preßlinge aus 300 mg KBr und 5 mg Substanz verwendet, zwischen $350 - 200 \text{ cm}^{-1}$ wurde mit Hilfe von Vestolen - Preßlingen⁴¹⁾ (50 mg Vestolen A 6016 und 5 mg Substanz) gearbeitet.

Der Bereich des fernen Infrarot ($250 - 30 \text{ cm}^{-1}$) wurde an einem Gitterspektrometer der Firma Beckman , Modell IR 11 , untersucht.

7.4.2. Aufnahme der Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg PH 1 - Spektrophotometer unter Verwendung der 6328 Å - Linie eines Spectra-Physics 125 Helium-Neon-Lasers zur Anregung aufgenommen. Die Festkörperspektren wurden aus Proben erhalten, die in Substanzmengen von 2 - 3 mg in dünne Glas-kapillaren von 1 mm Durchmesser eingebracht waren.

7.5. Herstellung und Auswertung der Guinieraufnahmen

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ - Strahlung (35 kV und 20 mA) am Kristalloflex 4 der Firma Siemens hergestellt. Für die Aufnahmen wurde eine Guinier-De Wolff- II -Kamera der Firma Nonius, Delft, mit asymmetrischer Filmeinlage verwendet. Die Belichtungszeiten betrugen 8 Stunden. Die Präparate wurden durch Aufkleben auf Tesa-Folie für die Aufnahmen vorbereitet; als Filmmaterial diente der beidseitig beschichtete Röntgenfilm "Doneo" der Firma ADOX. Die

Guinierdiagramme wurden mit einem speziellen Meßprojektor (guinier-viewer) der Firma Nonius, Delft, vermessen. Zur Bestimmung der Intensitäten wurde der Schwärzungsgrad der einzelnen Reflexe photometrisch bestimmt.

Die Intensitäten sowie die berechneten und geschätzten d -Werte der Reflexe sind in Tabelle 12, Kapitel 7.6., im Vergleich mit den Daten der Neutronenbeugung aufgeführt.

7.6. Neutronenbeugungsuntersuchungen

Die Messungen mit thermischen Neutronen wurden am Kernforschungsreaktor FR2 in Karlsruhe durchgeführt. Mit Hilfe eines Bleimonochromators wurde ein Neutronenstrahl der einheitlichen Wellenlänge von $1,07 \text{ \AA}$ erhalten.

Die Zählrate der abgelenkten Strahlung wurde im Winkelbereich von 2° zwischen 5° und 70° in Zehntelgradschritten mit Hilfe von Bortrifluoridzählrohren bestimmt und automatisch ausgedruckt, wenn der Monitor am Austrittspalt des Reaktors einen vorgewählten Neutronenfluß registriert hatte.

Bei ca. 70° endet der sinnvoll erfaßbare Meßbereich einer Anlage, wie sie im FR2 zur Verfügung steht, da wegen der endlichen Breite des ausgeblenden Neutronen-Wellenlängen-Bandes (Halbwertsbreite $\approx 0,04 \text{ \AA}$) vor allem bei polykristallinem Material die Reflexbreite mit großen Streuwinkeln 2θ so stark zunimmt, daß das Auflösungsvermögen zu stark herabgesetzt wird.

Die Messungen zur Optimierung des Probenvolumens, deren Notwendigkeit im theoretischen Teil der Arbeit (Kap. 6.2.) begründet wurde, sind in Abbildung 15 gezeigt. Da wegen der im Vergleich zu Röntgenröhren sehr geringen Intensität eines Neutronenstrahls die Meßzeiten bei Neutronenbeugung sehr lang sind (ca. eine Stunde pro Grad), muß eine sinnvolle Monitorvorwahl mit in die Optimierung eingehen.

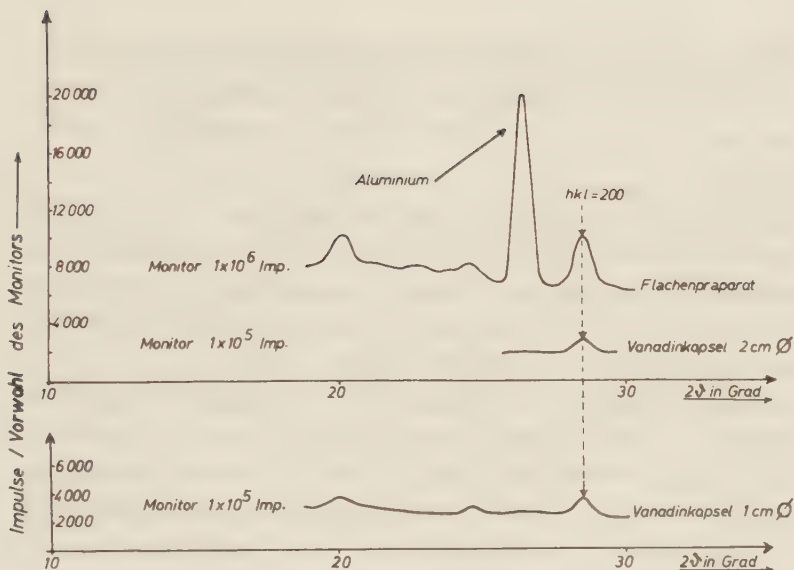


Abb. 15 : Vergleich verschiedener Probenvolumina und -Formen sowie Monitorvorwahlraten als Vorversuch zur Neutronenbeugungsmessung am kubischen HgNH_2Br .

Aus dem Peak-Untergrundverhältnis von 1,52 für eine zylindrische Vanadinkapsel von 1 cm $\varnothing$ und 10 cm Höhe unter einer Monitorvorwahl von 1×10^5 Impulsen pro Zehntelgrad-Schritt, ergaben sich die besten Meßbedingungen. Die kleinen Aluminiumkappen auf der Vanadindröhre wiesen nur geringe Eigenabsorption auf.

Den Herren des Kernforschungszentrum Karlsruhe danke ich für die zur Verfügung gestellte Meßzeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Weitzel von der TH Darmstadt für die Durchführung eines Teils der Messungen und für viele Hinweise zu den technischen Problemen der Neutronenbeugung.

Das Peak-Untergrundverhältnis für das Flächenpräparat betrug 1,5, die Monitorvorwahl 1×10^6 Impulse; für die Vanadinkapsel von 2 cm ϕ ergab sich das Verhältnis zu 1,46 unter einer Monitorvorwahl von 1×10^5 Impulsen.

Die Beugungsdiagramme der eigentlichen Messungen sind im theoretischen Teil der Arbeit wiedergegeben (Kap. 6. 2.). Wegen des schlechten Streuvermögens der untersuchten Verbindungen wurde schließlich doch mit einer Monitorvorwahl von 4×10^5 Impulsen gemessen, wodurch die Meßzeiten allerdings erheblich verlängert werden mußten.

Die Intensitäten der Reflexe ergaben sich durch Übertragung der Zählraten als Funktion von 2θ auf Millimeterpapier und Auszählen der Kästchen. Die so bestimmten Intensitäten und die d - Werte der zugehörigen Reflexe sind in Tabelle 12 im Vergleich mit den Röntgendaten zusammengestellt.

Tab. 12 : Zusammenstellung der d-Werte und Intensitäten für die Reflexe aus den Röntgenpulver- und Neutronenbeugungs-Diagrammen des kubischen HgNH_2Br und HgND_2Br .

Nr.	hkl	d _{ber.}	d _{gef. Rö}	d _{gef. N}	I _{Rö}	I _{N_{HgNH₂Br}}	I _{N_{HgND₂Br}}
1	100	4,339	-	4,359	0	s.	s. st.
2	110	3,067	3,052	3,066	s. s.	s. st.	s. st.
3	111	2,506	2,502	2,512	s. st.	st.	m.
4	200	2,169	2,161	2,166	s. st.	s. st.	s. st.
5	210	1,939	-	1,946	0	m.	m.
6	211	1,771	1,770	1,776	s. s.	st.	st.
n. indizierb.		-	-	1,686	0	s.	s.
7	220	1,534	1,534	1,531	st.	s. st.	st.
8	300/221	1,446	-	1,441	0	s.	s.
9	310	1,374	-	1,370	0	m.	s.
10	311	1,309	1,310	1,308	st.	0	s.
11	222	1,252	1,251	1,251	s.	m.	s.
12	320	1,203	-	-	0	0	0
13	321	1,159	1,160	1,157	s. s.	m.	m.
14	400	1,082	1,084	1,086	s.	s. s.	s. s.
15	410/322	1,052	-	-	0	0	0
16	411/330	1,022	1,021	1,002	s. s.	s. s.	s. s.
17	331	0,997	0,998	-	m.	0	0
18	420	0,972	0,972	0,972	m.	s. s.	s. s.

Abkürzungen: s. st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, s = schwach,
s. s. = sehr schwach, I = Intensität, Rö. = Röntgen-
Pulverdiagramm, N = Neutronenbeugungsdiagramm.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Erstens:

Die Darstellungsvorschriften für die Verbindungen HgNH_2Br (kubisch und rhombisch), Hg_2NHBr_2 und Hg_2NBr wurden überprüft. Durch Reihenversuche konnten Bedingungen erarbeitet werden, die reproduzierbare Endprodukte liefern. Das kubische HgND_2Br wurde neu synthetisiert.

Zweitens:

Über einen reduktiven Aufschluß konnte ein sehr zuverlässiges und einfaches Verfahren zur Analytik der schwierig aufzuschließenden mercurierten Ammoniumbromide gewonnen werden.

Drittens:

Ausführliche differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, daß die Thermochemie dieser Verbindungsreihe bestimmt wird von Zersetzungsreaktionen. Die als echte Zwischenstufen entstehenden, höher mercurierten Derivate sind somit nie rein zu isolieren.

Im Zusammenhang mit den speziellen Darstellungsvorschriften wurde damit bewiesen, daß Einkristalle der mercurierten Ammoniumbromide mit den herkömmlichen Mitteln nicht darzustellen sind.

Viertens:

Die gesamte Verbindungsreihe wurde schwingungsspektroskopisch untersucht, wobei Mikrokristallinität, teilweise Zersetzlichkeit und ungeordneter struktureller Aufbau, sowie die absolute Unlöslichkeit der Substanzen, die keine Polarisationsmessung gestattete, erhebliche Schwierigkeiten bereiteten.

Die Absorptionen des kubischen HgND_2Br ließen auf starke Wasserstoffbrücken-Effekte schließen, was durch Auswertung der Neutronenbeugungsdiagramme gestützt werden konnte.

Zufriedenstellende Infrarotspektren im Bereich von 4000 bis 30 cm^{-1} sowie zulängliche Raman-Spektren lieferten nur das rhombische HgNH_2Br und das Hg_2NBr . Die Spektren des ersten konnten anhand der Literatur befriedigend interpretiert werden.

Für das Hg_2NBr wurde eine Faktorgruppenanalyse durchgeführt, mit Hilfe welcher eine plausible Zuordnung getroffen werden konnte.

Fünftens:

Durch Neutronenbeugungsuntersuchungen am kubischen HgNH_2Br und HgND_2Br konnte der Strukturvorschlag von RÜDORFF und BRODERSEN ⁹⁾ für das kubische Quecksilber(II) - amidobromid in weitem Umfang bestätigt und verfeinert werden.

Gegenüber dem ursprünglichen Strukturvorschlag wurde eine geringfügige Verzerrung der Hg - N - Hg -, N - Hg - N und H - N - H - Winkel innerhalb der statistisch orientierten $[-\text{HgNH}_2-]_n$ - Ketten gefunden.

Die ursprünglich angegebene kleine Elementarzelle reicht zur vollständigen Beschreibung der Struktur nicht mehr aus; es müssen stets zusätzliche Angaben über die $[-\text{HgNH}_2-]_n$ - Ketten gemacht werden. Infolge der statistischen Orientierung dieser Ketten besitzt die eigentliche Elementarzelle damit die Abmessung eines gesamten Kristallits.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W.N. Lipscomb :
Acta crystallogr. 4, 156 (1951)
- 2) W.N. Lipscomb :
Acta crystallogr. 4, 266 (1951)
- 3) W. Rüdorff u. K. Brodersen :
Z. Naturforsch. 7b, 56 (1952)
- 4) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie,
8. Auflage, Quecksilber B I,
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1967)
- 5) W.N. Lipscomb :
Analytic. Chem. 25, 737 (1953);
Ann. New York Acad. Sci. 65, 427 (1956/57)
- 6) K. Brodersen :
Habilitationsschrift, Universität Tübingen (1957)
- 7) D. Grdenić :
Quart. Rev. (chem. Soc., London) 19, 303 (1965)
- 8) D. Breitingen u. K. Brodersen :
Angew. Chem. 82, 379 (1970)
- 9) W. Rüdorff u. K. Brodersen :
Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 (1952)
- 10) K. Brodersen u. W. Rüdorff :
Z. anorg. allg. Chem. 275, 141 (1954)
- 11) K. Aurivillius :
Ark. för Kemi 24, 151 (1965)
- 12) G.E. Bacon :
Neutron Diffraction,
Clarendon Press, Oxford (1962)
- 13) G. Jander u. K. Brodersen :
Z. anorg. allg. Chem. 265, 117 (1951)

- 14) G. Patzak :
Zulassungsarbeit,
Universität Erlangen-Nürnberg (1967)
- 15) W. Rüdorff u. K. Brodersen :
Z. anorg. allg. Chem. 274, 323 (1953)
- 16) H. Rau u. A. Rabenau :
Nachr. Chem. Techn. 15, 16 (1967)
- 17) H. Rau u. A. Rabenau :
Mater. Res. Bul. 2, 609 (1967)
- 18) H. Rau u. A. Rabenau :
Solid State Commun. 5, 331 (1967)
- 19) P. Lefrank :
Diplomarbeit,
Universität Erlangen-Nürnberg (1969)
- 20) E. Hayek u. P. Inama :
Mh. Chem. 96, 1454 (1965)
- 21) A.E. Newkirk :
Anal. Chem. 30, 162 (1958)
- 22) W. Weigl :
Dissertation,
Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- 23) K. Brodersen u. H.J. Becher :
Chem. Ber. 89, 1487 (1956)
- 24) J. Nakagawa, R.B. Penland, S. Mizushima, T.J. Lane
u. J.V. Quagliano :
Spectrochim. Act. 9, 199 (1957)
- 25) H.E. Hallam in Mansel Davies,
Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure,
S. 405, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam - London - New York (1963)
- 26) G.C. Pimentel u. A.L. McClellan :
The Hydrogen Bond,
W.H. Freeman & Comp., San Francisco-London (1960)

- 27) S. Mizushima, J. Nakagawa u. D.M. Sweeny :
J. chem. Physics 25, 1006 (1956)
- 28) Max A. Zober :
Dissertation,
Universität Erlangen-Nürnberg (1972)
- 29) D. Breitingner u. Nguyen Quy Dao :
J. organometallic Chem. 15, P 21 (1968)
- 30) Nguyen Quy Dao u. D. Breitingner :
Spectrochim. Acta 27A, 905 (1971)
- 31) W. Beitelschmidt :
Dissertation,
Universität Erlangen-Nürnberg (1972)
- 32) S. Bhagavantam u. T. Venkatarayudu :
Theory of Groups and its Appliation to Physical Problems,
S. 140, Academic Press, New York, London (1969)
- 33) W. Rüdorff u. K. Brodersen :
Angew. Chem. 64, 617 (1952)
- 34) K. Nakamoto :
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
Wiley, New York - London (1963)
- 35) C.H. Mac Gillavry u. J.H. Bijovet :
Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 94, 231 (1936)
- 36) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III,
Kynoch. Press, Birmingham (1962)
- 37) H. Lux :
Praktikum der quantitativen, anorganischen Analyse,
Verlag J.F. Bergmann, München (1959)

- 38) Persönliche Mitteilung, K. Brodersen
 - 39) H. Schäfer u. K.D. Dohmann :
Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959)
 - 40) Firmenschrift E. Merck AG., Darmstadt :
Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex.
 - 41) C. Schiele :
Spectrochim. Acta 22, 1967 (1966)
- ---

LEBENS LAUF

Peter Lefrank

geboren am 23. September 1941 in Nürnberg als Sohn des 1944 gefallenen Vermessungsingenieurs Ernst Lefrank und seiner Ehefrau Franziska, geb. Schaich.

Schulbildung:

1947 - 1961 Besuch von Grundschulen in Bayreuth, Streitberg,
Nördlingen und Hamburg
Besuch von Gymnasien in Nördlingen, Hamburg-Hoheweide,
Hamburg-Wandsbeck und Nürnberg

Reifezeugnis vom Juni 1961 der Oberrealschule an der Löbleinstraße in Nürnberg.

Studium:

1961 Beginn des Chemiestudiums an der Universität
Erlangen-Nürnberg

Januar 1965 Diplomchemiker-Vorexamen

Mai 1969 Diplomchemiker-Hauptexamen einschließlich Diplomarbeit

Seit Juni 1970 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen
Assistenten (Neubauplanung und Unterrichtsassistent)

Seit Mai 1971 Heimleiter eines Studentenwohnheims

Seit Dezember 1967 verheiratet

ooOoo

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990